

4. MECHANISMY A TEORIE CHEMICKÉ KINETIKY

| | |
|---|----|
| 4.1 KINETICKÝ ROZBOR - ŘEŠENÍ KOMPLEXNÍHO MECHANISMU | 2 |
| 4.1.1 Základní principy | 3 |
| Příklad 4-1 Řešení reakčních schemat aproximací stacionárního stavu | 4 |
| Příklad 4-2 Řešení reakčních schemat rovnovážnou aproximací | 5 |
| 4.1.2 Lindemannův výklad reakcí prvního řádu | 5 |
| 4.2 ŘETĚZOVÉ REAKCE | 7 |
| 4.2.1 Stadia řetězových reakcí | 7 |
| Příklad 4-3 Řetězové reakce – syntéza bromovodíku | 8 |
| Příklad 4-4 Řetězové reakce – pyrolýza acetaldehydu | 10 |
| 4.2.2 Fotochemické reakce | 11 |
| Příklad 4-5 Kvantový výtěžek fotoreakce | 12 |
| 4.2.3 Rozvětvené řetězové reakce | 13 |
| 4.3 TEORIE CHEMICKÉ KINETIKY | 14 |
| 4.3.1 Arrheniova rovnice | 14 |
| 4.3.2 Srážková teorie | 14 |
| Příklad 4-6 Srážková teorie | 15 |
| 4.3.3 Teorie aktivovaného komplexu (teorie absolutní reakční rychlosti) | 17 |
| Příklad 4-7 Arrheniova aktivační energie a aktivační entalpie | 19 |
| Příklad 4-8 Arrheniova rovnice a teorie absolutních reakčních rychlostí | 21 |
| Příklad 4-9 Teorie absolutních reakčních rychlostí, teplotní závislost | 22 |
| Příklad 4-10 Výpočet reakční rychlosti z aktivačních parametrů | 24 |

Jen málo reakcí probíhá v jediném reakčním kroku. Většina se skládá z několika, často i z celé řady elementárních kroků a probíhá podle komplexního reakčního mechanismu. Proto často řád reakce nesouhlasí s celkovou stechiometrickou rovnicí a kinetika reakce - závislost reakční rychlosti na čase a na koncentracích reakčních složek bývá složitá. I u poměrně jednoduché kinetiky může být mechanismus složitý.

4.1 KINETICKÝ ROZBOR - ŘEŠENÍ KOMPLEXNÍHO MECHANISMU

Úplné kinetické řešení řetězové reakce by znamenalo napsat pro všechny výchozí látky, nestabilní meziprodukty a produkty kinetické diferenciální rovnice a řešit je, což je často neproveditelné. Proto se při řešení používá aproximací. Postup při kinetickém rozboru:

1. Podrobná chemická analýza, která má zjistit látky na reakci zúčastněné a určit stechiometrii reakce
2. Nalezení se vhodné analytické metody, které dovolují přesně a rychle sledovat kinetiku reakce.
3. Proměření kinetiky reakce, tj. při různých teplotách a různých výchozích podmínkách se proměří kinetické křivky, zjistí se reakční řády vzhledem k jednotlivým složkám, aktivační energie a sestaví se kinetická rovnice.
4. Navržení schématu reakčního mechanismu. Využívá se
 - *pravidla o nejúspornějším přeskupení vazeb a částic* - elementární reakce probíhají většinou s minimálním prostorovým přeskupením atomů v molekule; v jednom reakčním kroku bývá rušena nebo vytvářena pouze jedna vazba,
 - *pravidla nejslabšího článku* - molekula se štěpí nejčastěji v nejslabší vazbě (s výhodou se používají tabulky vazebných energií)
5. Početní zpracování navrženého schématu a porovnání kinetické rovnice získané výpočtem s rovnicí získanou experimentálně (v případě neshody je třeba hledat chybu v navrženém mechanismu)
6. Výpočet rychlostních konstant a aktivačních energií všech elementárních kroků. Zpravidla je k tomu třeba dalších experimentálních dat: termodynamických (rovnovážné konstanty, reakční tepla), i kinetických (rychlostní konstanty a aktivační energie získané zvláštním studiem dílčích reakcí odděleně)

Správný mechanismus musí být slučitelný s kinetikou reakce do všech důsledků:

- ▶ musí vysvětlit experimentální řád reakce nebo tvar koncentrační závislosti reakční rychlosti
- ▶ musí vést k rozumným hodnotám aktivačních energií

Jen u malého počtu komplexních mechanismů bylo zatím možno dovést řešení do konce. Souhlas reakčního schématu s kinetikou úhrnného děje je pouze nutnou, ne však dostačující podmínkou správnosti navrženého mechanismu a často je možno pro určitou reakci sestavit několik velmi odlišných reakčních schémat slučitelných s kinetikou pochodu. Pak kinetika o mechanismu reakce mnoho neříká a je třeba mechanismus ověřit experimentálním vyšetřením jednotlivých reakčních kroků. Studium reakcí atomů a volných radikálů, které se jako dílčí kroky podílejí na většině reakcí molekul, si vynutilo vyvinutí speciálních technik.

Výsledky pokusů podniknutých pro ověření určitého reakčního mechanismu často ukazují směr, ve kterém je třeba pozměnit nebo doplnit původní schéma. V rozhodujícím kroku se však při navrhování reakčního schématu *pokus* a *matematická analýza* prolínají tak úzce s chemickou intuící, že nelze dát jednotný pracovní návod, který by ve všech případech vedl k cíli.

V mechanismech se velmi často vyskytují **nestálé meziproducty**:

- radikály (A^\bullet)
- aktivované molekuly (A^\ddagger)
- aktivované komplexy (AB^\ddagger)

Protože jde o vysoce reaktivní částice, jsou jejich koncentrace velmi malé a tudíž experimentálně obtížně dostupné. Proto se požaduje, aby se jejich koncentrace ve výsledných rovnicích nevyskytovaly. Řešení popisující mechanismus musí být v analytickém tvaru.

4.1.1 ZÁKLADNÍ PRINCIPY

Mechanismus reakce je obvykle neznámý a snažíme se jej určit na základě rychlostní rovnice, jež je výsledkem kinetického experimentu. Pak se snažíme navrhnout všechny možné mechanismy, na jejich podkladě sestavíme rychlostní rovnice a z nich vybíráme ty, které nejlépe vystihují experimentálně zjištěné chování. Znalost mechanismu má proti empirické rovnici výhodu, že vychází z fyzikální podstaty děje a může dovolit předvídat chování reakce i v oblastech, v nichž nebyly provedeny experimenty. Při řešení mechanismů se využívá

- **Principu řídicího děje:** Řídicí děj je pochod, který má rozhodující vliv na rychlost vzniku konečných produktů

U **bočných reakcí** je řídicím dějem nejrychlejší děj (tj. s největší rychlostní konstantou) - spotřebuje výchozí látky dříve, než se konkurenční reakce stačí rozběhnout.

U **následných reakcí** je řídicím dějem naopak děj nejpomalejší (s malou hodnotou k)

Použití tohoto principu má smysl jen v případech, kdy se rychlosti reakcí liší řádově. Čím větší jsou rozdíly mezi rychlostmi jednotlivých kroků, tím je jeho použití opodstatněnější.

- **Principu ustáleného stavu:** Koncentrace nestálých meziproductů v reakční směsi jsou velmi nízké a kromě počátečního a konečného stádia reakce se prakticky nemění s časem (**Bodensteinnův princip**) (viz následné reakce $k_1 \gg k_2$) – viz [Příklad 4-1](#).
- **Principu předřazené rovnováhy** je použitelný u následných reakcí, z nichž alespoň jedna je vratná – viz [Příklad 4-2](#).



Výchozí látky A a B nejprve vratně reagují na meziproduct AB^\ddagger , který dále reaguje na konečný produkt P. Probíhá-li vratná reakce mnohem rychleji než reakce $AB^\ddagger \rightarrow P$, tj. $k_1, k_2 \gg k_3$, je mezi výchozími látkami a meziproductem ustavena rovnováha. Ta se neustále narušuje reakcí meziproductu na P, ale díky větším rychlostem vratných reakcí se neustále obnovuje.

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{AB^\ddagger}}{c_A \cdot c_B} \Rightarrow c_{AB^\ddagger} = K \cdot c_A \cdot c_B \quad (4-2)$$

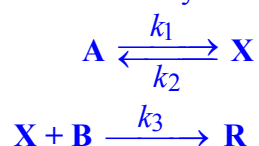
O rychlosti děje rozhoduje druhý krok:

$$\frac{dc_P}{d\tau} = k_3 \cdot c_{AB^\ddagger} = k_3 \cdot K \cdot c_A \cdot c_B \quad (4-3)$$

Tento typ reakcí lze tedy popsat kinetickou rovnicí druhého řádu s rychlostní konstantou rovnou součinu $k_3 \cdot K$.

Příklad 4-1 Řešení reakčních schemat aproximací stacionárního stavu

Pro reakci o celkové stechiometrii $A + B = R$ byl navržen mechanismus



Předpokládaný meziprodukt X nelze v průběhu reakce analyticky zjistit. Odvodte kinetickou rovnici reakce.

Řešení:

Jednotlivé kroky mechanismu budeme pokládat za elementární reakce. Rychlostní rovnice pak mají tvar:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_X \quad [1]$$

$$-\frac{dc_B}{d\tau} = k_3 \cdot c_B \cdot c_X \quad [2]$$

$$+\frac{dc_R}{d\tau} = k_3 \cdot c_B \cdot c_X \quad [3]$$

Vyjádříme-li celkovou rychlost pomocí libovolné složky, dostáváme vždy kinetickou rovnici, ve které se na pravé straně vyskytuje neměřitelná koncentrace nestálého meziproduktu X. Abychom tuto koncentraci vyloučili, použijeme předpokladu stacionární koncentrace (Bodensteinův princip): o meziproduktu X předpokládáme, že jeho koncentrace je během celé reakce velmi nízká a konstantní. Pro časovou změnu koncentrace meziproduktu X pak platí

$$\frac{dc_X}{d\tau} = k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_X - k_3 \cdot c_B \cdot c_X = 0 \quad [4]$$

Rovnice [4] dovoluje vyjádřit koncentraci nestálého meziproduktu X jako funkci měřitelných veličin:

$$c_X = \frac{k_1 \cdot c_A}{k_2 + k_3 \cdot c_B} = 0 \quad [5]$$

Dosadíme-li za c_X do kterékoliv z rychlostních rovnic [1] až [3], dostaneme pro celkovou rychlost reakce:

$$r = -\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} = +\frac{dc_R}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot c_A \cdot c_B}{k_2 + k_3 \cdot c_B} \quad [6]$$

- Velmi nízká koncentrace meziproduktu X může být zapříčiněna tím, že rychlostní konstanta druhé reakce je podstatně vyšší než rychlostní konstanty ostatních reakcí:

$$k_3 \gg k_1, k_2 \quad [7]$$

V tomto případě můžeme předpokládat, že s výjimkou závěrečného stadia reakce, kdy $c_B \rightarrow 0$, platí a kinetickou rovnici [6] lze zjednodušit na

$$r = k_1 \cdot c_A \quad [8]$$

- reakce probíhá kinetikou prvního řádu

- Druhou příčinou velmi nízké koncentrace X může být posun rovnováhy první reakce směrem doleva. Je-li zpětná reakce podstatně rychlejší než ostatní reakce, platí

$$k_3 \cdot c_B \ll k_2 \quad [9]$$

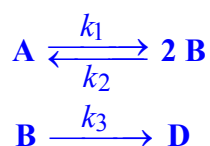
a kinetická rovnice (6) se zjednoduší na vztah

$$r = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \cdot c_A \cdot c_B \quad [10]$$

- reakce probíhá kinetikou druhého řádu

Příklad 4-2 Řešení reakčních schemat rovnovážnou aproximací

Pro mechanismus reakce o celkové stechiometrii $A = 2 D$ bylo navrženo schema:



Předpokládejte, že nejpomalejším krokem celého procesu je druhá reakce. Najděte tvar rychlostní rovnice, který odpovídá navrženému mechanismu.

Řešení:

Je-li druhá reakce podstatně pomalejší, než první rovnovážný reakční krok, můžeme předpokládat, že vratná reakce bude v průběhu celého procesu neustále prakticky v rovnováze. Vztah mezi koncentracemi látek A a B můžeme vyjádřit pomocí rovnovážné konstanty:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_B^2}{c_A} \quad [1]$$

Rychlost celého děje je rovna rychlosti řídicího kroku, tj rychlosti vzniku látky D, která je dána vztahem:

$$r = \frac{dc_D}{d\tau} = k_3 \cdot c_B \quad [2]$$

Koncentrace meziprojektu B může být vyjádřena z rovnovážné relace [1] jako funkce koncentrace A:

$$c_B = (K_1 \cdot c_A)^{1/2} \quad [3]$$

Dosazením do kinetické rovnice [2] získáme rychlostní rovnici, ve které vystupuje pouze počáteční koncentraci látky A, rovnovážná termodynamická konstanta první reakce a rychlostní konstanta řídicího kroku:

$$r = k_3 \cdot K_1^{1/2} \cdot c_A^{1/2} \quad [4]$$

Reakce je tedy řádu 0,5.

4.1.2 LINDEMANNŮV VÝKLAD REAKCÍ PRVÉHO ŘÁDU

Ve 20. letech minulého století bylo u řady homogenních reakcí v plynné fázi pozorováno, že jsou po kinetické stránce prvního řádu a zřejmě u nich jde o jednoduchý monomolekulární rozklad (např. izomerace nebo rozklady a disociace molekul). Tyto reakce představovaly rozpor; potřebná aktivací energie musí pocházet z kinetické energie vyměněné mezi molekulami při jejich vzájemných srážkách, ale přesto reakční rychlost nezávisí na frekvenci těchto srážek - není úměrná druhé mocnině koncentrace výchozí látky. Důkaz, že srážkový mechanismus může např. u rozkladu $A \rightarrow P$ skutečně vést ke kinetice prvního řádu, podal v r. 1922 F.A. Lindemann: vysvětlení

V nádobě obsahující molekuly A dochází neustále ke srážkám, při nichž řada molekul nabývá energie vyšší než je průměrná hodnota a tato energie často postačuje k aktivaci*. Molekula aktivovaná srážkou se nerozpadá na reakční produkty ihned, nýbrž po jistou dobu ještě pokračuje v pohybu. Přitom se srážkou získaná energie přerozděluje na jednotlivé stupně volnosti uvnitř molekuly a část této energie přejde do vazby, která se má roztrhnout a dojde k přeměně na produkt P. Někdy se během této doby může aktivovaná molekula setkat s energeticky chudou molekulou (je-li její střední doba života delší než doba mezi dvěma srážkami) a deaktivovat se dříve, než mohla zreagovat. To je možno vystihnout schématem

* Aktivace spočívá v přeměně translační kinetické energie získané při srážkách na energii vnitřních pohybů, zejména na energii vibrační. Tato transformace energie je pro následující chemickou přeměnu nutná, protože energeticky bohaté vibrace se vyznačují velkými amplitudami a ty mohou vést k přetržení vazeb, k jejich přeskupování nebo k rozkladu.



Produkt vzniká rychlostí

$$\frac{dc_P}{d\tau} = k_3 \cdot c_{A^*} \quad (4-6)$$

Aktivovaná molekula A^* je nestálý meziprodukt, pro který podle principu ustáleného stavu platí

$$\frac{dc_{A^*}}{d\tau} = k_1 \cdot c_A^2 - k_2 \cdot c_{A^*} \cdot c_A - k_3 \cdot c_{A^*} = 0 \quad (4-7)$$

$$c_{A^*} = \frac{k_1 \cdot c_A^2}{k_3 + k_2 \cdot c_A} \quad (4-8)$$

$$\frac{dc_P}{d\tau} = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot c_A^2}{k_3 + k_2 \cdot c_A} \quad (4-9)$$

V obecném případě je řád reakce mezi 1 a 2. V mezních případech

- Při *vysokých koncentracích (tlacích)* výchozí látky je rychlost deaktivace daleko vyšší než rychlost rozkladu aktivovaných molekul, $k_2 \cdot c_A \gg k_3$, rovnováha mezi aktivními a neaktivními molekulami není chemickou přeměnou porušována. Řídícím dějem je *monomolekulární rozpad* A^* na produkty

$$\frac{dc_P}{d\tau} = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot c_A^2}{k_2 \cdot c_A} = \frac{k_3 \cdot k_1}{k_2} \cdot c_A \quad (4-10)$$

U srážkového mechanismu aktivace je tedy možné dojít ke kinetice prvního řádu s rychlostní konstantou ($k_3 \cdot k_1 / k_2$). Tento případ nastane, je-li střední doba života částic A^* je velká, že se většinou dříve deaktivují než se rozpadnou.

- Při *nízkých koncentracích (tlacích)* výchozí látky je nízká i rychlost deaktivace $k_2 \cdot c_A \ll k_3$,

$$\frac{dc_P}{d\tau} = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot c_A^2}{k_3} = k_1 \cdot c_A^2 \quad (4-11)$$

Reakce se pak projevuje jako bimolekulární s rychlostní konstantou k_1 . Chemická přeměna je mnohem rychlejší než aktivace a deaktivace, k deaktivaci nedochází a rovnováha mezi aktivovanými a neaktivovanými molekulami se vůbec neustaví. Střední doba života A^* je malá, dříve se rozpadnou než deaktivují. Řídícím dějem je aktivace, tj. bimolekulární pochod.

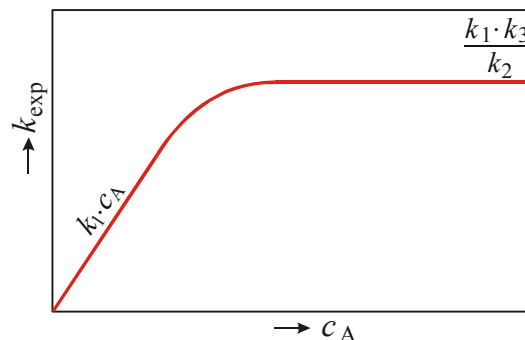
Jestliže naměřená data popíšeme rovnicí ve tvaru

$$\frac{dc_P}{d\tau} = k_{\text{exp}} \cdot c_A, \text{ kde } k_{\text{exp}} = \frac{k_3 \cdot k_1}{k_3 + k_2 \cdot c_A} \cdot c_A \quad (4-12), (4-13)$$

má závislost experimentálně zjištěné k_{exp} na koncentraci, popř. tlaku tvar podle obr. 4-1. Hodnota k_{exp} naměřená za nízkých koncentrací (tlaků), kdy reakce probíhá kinetikou druhého řádu, je lineární funkcí c_A , popř. p_A , za vysokých koncentrací (tlaků) reakce probíhá kinetikou prvního řádu, a k_{exp} nabývá limitní hodnoty $k_1 \cdot k_3 / k_2$.

Každá reakce typu $A \rightarrow$ produkty má tedy tlakovou (koncentrační) mez. Při vyšších tlacích je reakce monomolekulární, při nižších tlacích bimolekulární. Delší dobu života lze očekávat u složitějších molekul (N_2O_5 , aceton, propylaldehyd, ...), jejichž tepelný rozklad by měl probíhat monomolekulárně již při běžných tlacích. Naopak krátkou dobu života a tedy tlakovou mez při vysokých tlacích lze očekávat u jednoduchých molekul (HI apod.) (experimentálně potvrzeno Hinshelwoodem).

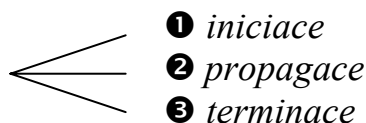
Obr. 4-1 Koncentrační závislost experimentální rychlostní konstanty



4.2 ŘETĚZOVÉ REAKCE

Mezi různými typy složitých mechanismů zasluhuje zvláštní pozornost řetězový mechanismus. Charakteristickým rysem řetězových reakcí je spotřeba a regenerace meziproductů s krátkou dobou života - převážně radikálů - v pravidelných cyklech.

4.2.1 STADIA ŘETĚZOVÝCH REAKCÍ



① Volné radikály jsou atomy či skupiny atomů, popř. fragmenty molekul *s nepárovými elektrony*. Vznikají nejčastěji roztržením kovalentní vazby. Roztržení kovalentní vazby může být energeticky dost náročné (i více než 400 kJ/mol). Reaktivity vzniklých radikálů se proto mohou značně lišit - čím větší energii je nutno vynaložit na roztržení vazby, tím reaktivnější radikál vznikne. Roztržením slabé vazby vznikne málo reaktivní radikál.

Tento krok, tj. primární tvorba volných radikálů, o němž se předpokládá, že je elementární, se nazývá **iniciace** - např. termická, fotochemická, mechanická (ultrazvuk), chemická (katalyzátory).

Pro jednodušší případ symetrických molekul vyjadřuje iniciační krok, rovnice



② V dalším kroku – **propagaci** – nastává růst řetězce. Volný radikál při srážce s molekulou jiné látky vyvolá působením svého nepárového elektronu v této molekule přeskupení vazeb a vznikne termodynamicky stálejší produkt. Současně se vytvoří jiný radikál



(B je produkt celkové reakce). Tyto případy, kdy nositelem řetězce je jediná částice, jsou řidší. Častěji se vyskytují případy s dvěma nositeli řetězce



např. $Cl^\bullet + H_2 \rightarrow HCl + H^\bullet$, $H^\bullet + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl^\bullet$,

Může sestávat ze dvou i více dílčích reakcí a může při ní vznikat i více druhů volných radikálů. Reakce radikálů s molekulou je obvykle snadná; zřídka vyžaduje energii vyšší než 40 kJ/mol - proto je rychlost propagačních kroků velká.

Opakováním propagačních cyklů vedoucích k tvorbě reakčního produktu a k regeneraci výchozího radikálu vzniká **reakční řetěz**. Radikál, který řetěz zahájil a po proběhnutí propagačního cyklu se obnovil, se nazývá **nositel řetězce**. Reakční řetěz má různou délku podle reaktivity nositele řetězce.

Kinetická délka řetězce je počet cyklů připadajících na jeden primárně (tj. iniciací) vzniklý radikál a je rovno poměru rychlosti propagace a rychlosti iniciace.

Iniciátory. Iniciací nemusí vždy vznikat ten volný radikál, který je potom nositelem řetězce. Často nezáleží na tom, na jaké částici nepárový elektron vzniká. Při reakci volného radikálu s valenčně nasycenou molekulou totiž nepárový elektron nezaniká, ale předává se mezi částicemi tak dlouho, až vznikne radikál, který je nositelem reakčního řetězce. Toho se využívá k energetickému usnadnění iniciace: k reakční směsi se přidá v malém množství látka, snadno se rozpadající na volné radikály - **iniciátor** (např. benzoylperoxid).

Inhibitory (stabilizátory) - látky, které zabraňují nežádoucí iniciaci (např. při skladování). Zreagují s náhodně vzniklým radikálem dříve, než stačí zahájit propagační řetězec. Reakcí inhibitoru s radikálem vznikne radikál o nepatrné reaktivitě, který posléze zanikne některou terminační reakcí.

Přenos řetězce - při srážce radikálu daného řetězce s nějakou cizí molekulou může dojít k ukončení řetězce a vzniku nového radikálu z této molekuly - ten pak zahájí nový řetězec. Při jeho reakci s nositelem řetězce vzniká radikál, jehož reaktivita není nepatrná, ale jen menší než reaktivita nositele řetězce. Látky, které snadno reagují s radikály, způsobí jen zpomalení, nikoliv zastavení reakce a usnadňují přenos řetězce se nazývají **retardéry (modifikátory)**. Např. směs vodíku a chloru je velmi reaktivní, krátkým osvětlením ji lze přivést k výbuchu (fotochemická iniciace $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{Cl}^\bullet$). Přidá-li se k této směsi kyslík, vznikají radikály HO_2^\bullet , které jsou málo reaktivní (již 0,1 % O_2 reakci značně zpomalí),

③ **Terminace** - reakce, při níž se nasýtí nepárový elektron radikálu a ten zaniká. Může k tomu dojít

- rekombinací dvou radikálů na původní složku, z níž vznikly disociací, $2 \text{X}^\bullet \rightarrow \text{X}_2$,
- spojením dvou radikálů různého druhu, $\text{X}^\bullet + \text{Y}^\bullet \rightarrow \text{XY}$,
- deaktivací na stěně nádoby,
- reakcí s cizí látkou, s kterou vytvoří málo reaktivní nebo stabilní radikál (inhibice)

Aktivační energie terminace je zanedbatelně malá. Vzhledem k tomu, že je třeba třetí částice, aby odvedla přebytečnou energii, jde vlastně o trojrázy a proto je frekvenční faktor rekombinace nízký.

Podle povahy elementárních dějů rozlišujeme řetězové reakce

- **nerozvětvené** - při každé elementární reakci atomu nebo radikálu s molekulou vzniká pouze jeden nový radikál ([Příklad 4-3](#), [Příklad 4-4](#))
- **rozvětvené** - při každé interakci radikálu nebo atomu s molekulou vzniká několik radikálů, z nichž každý zahajuje nový řetěz

Příklad 4-3 Řetězové reakce – syntéza bromovodíku

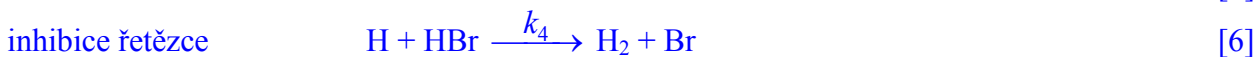
Klasickým příkladem řetězové reakce je tvorba bromovodíku z prvků,



kde experimenty ukázaly, že počáteční reakční rychlost je úměrná koncentraci vodíku a druhé odmocnině koncentrace bromu, a že v dalším průběhu reakce klesá rychlost mnohem rychleji, než by odpovídalo této závislosti, třebaže rovnovážná konstanta reakce má velmi vysokou hodnotu. Tato experimentální fakta rovnici

$$\frac{dc_{\text{HBr}}}{d\tau} = \frac{a \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{Br}_2}^{1/2}}{b + \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}} \quad [2]$$

kde a a b jsou konstanty. Pro syntézu bromovodíku bylo navrženo toto reakční schéma:



Skutečnost, že počáteční rychlost je úměrná odmocnině koncentrace Br_2 ukazuje, že bimolekulární reakce [1] se významně neuplatňuje a je tedy tak pomalá, že je možno ji zanedbat. Reakce je iniciována atomy bromu, jež vznikají tepelnou disociací [3]. Propagační kroky [4] a [5] produkují dvě molekuly HBr a zároveň regenerují atom bromu, který je schopen vstoupit znovu do reakce [4] a způsobit cyklické opakování obou propagačních kroků. Krok [6] odpovídá experimentální skutečnosti, že bromovodík působí na reakci inhibičně. Tepelná disociace molekul vodíku je za uvažovaných teplot velmi pomalá, proto není uvažována.

Na základě uvedených faktů sestavte diferenciální rovnici pro rychlost tvorby bromovodíku.

Řešení:

Pro rychlost tvorby bromovodíku z uvedeného reakčního schémat vyplývá

$$\frac{d[\text{HBr}]}{d\tau} = k_4 \cdot [\text{Br}] \cdot [\text{H}_2] + k_5 \cdot [\text{H}] \cdot [\text{Br}_2] - k_6 \cdot [\text{H}] \cdot [\text{HBr}] \quad [8]$$

(pro větší přehlednost použijeme pro koncentrace symboly v hranatých závorkách)

Na reaktivní volné atomy **Br** a **H**, které jsou vždy přítomny jen ve velmi nízké koncentraci, aplikujeme tzv. Bodensteinův princip (rychlost vzniku nestálého meziproductu je rovna rychlosti jeho zániku, akumulace je tedy nulová). To umožní vyjádřit jejich koncentrace pomocí koncentrací stabilních složek.

$$\frac{d[\text{Br}]}{d\tau} = 2k_3 \cdot [\text{Br}_2] - \underbrace{k_4 \cdot [\text{Br}] \cdot [\text{H}_2] + k_5 \cdot [\text{H}] \cdot [\text{Br}_2] + k_6 \cdot [\text{H}] \cdot [\text{HBr}]}_{-\frac{d[\text{H}]}{d\tau} = 0 \text{ (rovnice [11])}} - 2k_7 \cdot [\text{Br}]^2 = 0 \quad [9]$$

$$\text{odtud} \quad 2k_3 \cdot [\text{Br}_2] - 2k_7 \cdot [\text{Br}]^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad [\text{Br}] = \left(\frac{k_3}{k_7} \cdot [\text{Br}_2] \right)^{1/2} \quad [10]$$

Pozn.:

$$r_3 = \frac{d[\text{Br}_2]}{(-1)d\tau} = \frac{d[\text{Br}]}{(+2)d\tau} \Rightarrow \frac{d[\text{Br}]}{d\tau} = 2k_3 \cdot [\text{Br}_2] \quad ; \quad r_7 = \frac{d[\text{Br}_2]}{(+1)d\tau} = \frac{d[\text{Br}]}{(-2)d\tau} \Rightarrow \frac{d[\text{Br}]}{d\tau} = -2k_7 \cdot [\text{Br}]$$

Výraz pro **[Br]** dosadíme do podmínky stacionárního stavu pro **[H]**:

$$\frac{d[\text{H}]}{d\tau} = k_4 \cdot [\text{Br}] \cdot [\text{H}_2] - k_5 \cdot [\text{H}] \cdot [\text{Br}_2] - k_6 \cdot [\text{H}] \cdot [\text{HBr}] = 0 \quad [11]$$

↓

$$[\text{H}] = \frac{k_2 \cdot [\text{H}_2]}{k_3 \cdot [\text{Br}_2] + k_4 \cdot [\text{HBr}]} \cdot [\text{Br}] = \frac{k_2 \cdot (k_1/k_5)^{1/2} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3 \cdot [\text{Br}_2] + k_4 \cdot [\text{HBr}]} \quad [12]$$

Z rovnic [10] a [12] dosadíme do výrazu pro rychlost tvorby bromovodíku [8]

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HBr}]}{d\tau} &= k_4 \cdot \left(\frac{k_3}{k_7} \cdot [\text{Br}_2] \right)^{1/2} \cdot [\text{H}_2] + k_5 \cdot \frac{k_4 \cdot (k_3/k_7)^{1/2} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3 \cdot [\text{Br}_2] + k_4 \cdot [\text{HBr}]} \cdot [\text{Br}_2] + \\ &\quad - k_6 \cdot \frac{k_4 \cdot (k_3/k_7)^{1/2} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3 \cdot [\text{Br}_2] + k_4 \cdot [\text{HBr}]} \cdot [\text{HBr}] \\ &= \frac{k_4 \cdot k_5 \cdot (k_3/k_7)^{1/2} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{3/2} + k_4 \cdot k_6 \cdot (k_3/k_7)^{1/2} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{HBr}]}{k_3 \cdot [\text{Br}_2] + k_4 \cdot [\text{HBr}]} + \\ &\quad + \frac{k_4 \cdot k_5 \cdot (k_3/k_7)^{1/2} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{3/2}}{k_3 \cdot [\text{Br}_2] + k_4 \cdot [\text{HBr}]} - \frac{k_4 \cdot k_6 \cdot (k_3/k_7)^{1/2} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{HBr}]}{k_3 \cdot [\text{Br}_2] + k_4 \cdot [\text{HBr}]} \quad [12] \end{aligned}$$

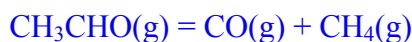
Vztah [12] po úpravě vede k výsledné rovnici, která odpovídá empirické kinetické rovnici a umožňuje vyjádřit empirické konstanty *a* a *b* pomocí rychlostních konstant jednotlivých kroků řetězového mechanismu

$$\frac{d[\text{HBr}]}{d\tau} = 2 \frac{k_4 \cdot k_5 \cdot (k_1/k_5)^{1/2} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{3/2}}{k_3 \cdot [\text{Br}_2] + k_4 \cdot [\text{HBr}]} = \frac{2(k_4 \cdot k_5/k_6) \cdot (k_3/k_7)^{1/2} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}}{\frac{k_5}{k_6} + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

$$a = 2 \cdot \frac{k_4 \cdot k_5}{k_6} \cdot \left(\frac{k_3}{k_7} \right)^{1/2} \quad \text{a} \quad b = \frac{k_5}{k_6}$$

Příklad 4-4 Řetězové reakce – pyrolýza acetaldehydu

Pro pyrolýzu acetaldehydu



byl navržen následující mechanismus:

| | rychlostní konstanta | aktivační energie |
|--|----------------------|-------------------|
| $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CHO}$ | k_1 | E_1^* |
| $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}$ | k_2 | E_2^* |
| $\text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$ | k_3 | E_3^* |
| $2 \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ | k_4 | E_4^* |

První z reakcí je iniciační a je ve srovnání s druhou a třetí reakcí (propagace) velmi pomalá. Vytvořením methylového radikálu se umožní zahájení propagace. Propagačními reakcemi se koncentrace radikálů v systému nemění. V ustáleném stavu pak tedy musí být rychlost vzniku radikálů iniciací stejná jako jejich rychlost zániku terminací (čtvrtá reakce). Koncentrace radikálů v průběhu reakce lze považovat za velmi nízké a konstantní. Ukažte, že za uvedených předpokladů je navržený mechanismus v souladu s experimentálně zjištěným řádem reakce $n = 3/2$. Najděte vztah pro vyjádření aktivační energie celkového pochodu pomocí aktivačních energií jednotlivých kroků.

Řešení:

Jednotlivé látky označíme symboly: $\text{CH}_3\text{CHO} \equiv \text{A}$, $\text{CO} \equiv \text{R}$, $\text{CH}_4 \equiv \text{S}$, $\text{C}_2\text{H}_6 \equiv \text{D}$

radikály: $\text{CH}_3 \equiv \text{X}$, $\text{CH}_3\text{CO} \equiv \text{Y}$, $\text{CHO} \equiv \text{Z}$

Rychlost celého pochodu je možno vyjádřit rychlostí zániku látky A nebo rychlostí vzniku látky R nebo S:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 \cdot c_A + k_2 \cdot c_A \cdot c_X \quad [1]$$

$$+\frac{dc_S}{d\tau} = k_2 \cdot c_A \cdot c_X \quad [2]$$

$$+\frac{dc_R}{d\tau} = k_3 \cdot c_Y \quad [3]$$

V každé z těchto rovnic se vyskytuje koncentrace radikálů X nebo Y. Pro řešení kinetické rovnice je třeba tyto neměřitelné koncentrace vyloučit. Podle předpokladu stacionárních koncentrací platí

$$\frac{dc_X}{d\tau} = 0 = k_1 \cdot c_A + k_2 \cdot c_A \cdot c_X + k_3 \cdot c_Y - k_4 \cdot c_X^2 \quad [4]$$

$$\frac{dc_Y}{d\tau} = 0 = k_2 \cdot c_A \cdot c_X - k_3 \cdot c_Y \quad [5]$$

odtud

$$c_X = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} \cdot c_A^{1/2} \quad [6] \quad \text{a} \quad c_Y = \frac{k_2}{k_3} \cdot \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} \cdot c_A^{3/2} \quad [7]$$

Dosazením do rovnic [2] a [3] dostaneme shodné výrazy:

$$+\frac{dc_S}{d\tau} = k_2 \cdot c_A \cdot \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} \cdot c_A^{1/2} = k_2 \cdot \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} \cdot c_A^{3/2}, \quad [8]$$

$$+\frac{dc_R}{d\tau} = k_3 \cdot \frac{k_2}{k_3} \cdot \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} \cdot c_A^{3/2} = k_2 \cdot \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} \cdot c_A^{3/2} \quad [9]$$

Dosazením do rovnice [1], vyjadřující rychlost zániku A, obdržíme výraz, který se od předcházejícího liší o jeden člen:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_3 \cdot c_A + k_2 \cdot \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} \cdot c_A^{3/2} \quad [10]$$

Člen $k_1 \cdot c_A$ představuje rychlost iniciační reakce. Část výchozí látky se mění jednak na radikál CHO, o jehož osudu nic nevíme, jednak z ní vzniká terminační reakcí ethan. Jelikož podle předpokladu je rychlost iniciace (a v důsledku toho i rychlost terminace) velmi nízká ve srovnání s propagací, lze tento člen zanedbat. Zanedbáním členu, zahrnujícího únik výchozí látky ve formě vedlejších produktů, získáme i pro výchozí látku rovnici řádu 3/2, která je identická s kinetickými rovnicemi, popisujícími vznik produktů R nebo S a je v souladu s experimentálně stanoveným řádem reakce. Je tedy možno psát:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_2 \cdot \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} \cdot c_A^{3/2} = k \cdot c_A^{3/2} \quad [11]$$

Teplotní závislost zdánlivé rychlostní konstanty k může být vyjádřena Arrheniovou rovnicí

$$\frac{d \ln k}{d T} = \frac{E^*}{RT} \quad [12]$$

Protože

$$k = k_2 \cdot \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}, \quad [13]$$

dostaneme derivací

$$\frac{d \ln k}{d T} = \frac{d \ln k_2}{d T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d \ln k_1}{d T} - \frac{1}{2} \cdot \frac{d \ln k_4}{d T} \quad [14]$$

Předpokládáme, že i pro teplotní závislosti rychlostních konstant k_1 , k_2 a k_4 platí Arrheniova rovnice. Mezi aktivační energií úhrnného pochodu a aktivačními energiemi jednotlivých kroků tedy platí:

$$E^* = E_2^* + \frac{1}{2} (E_1^* - E_4^*) \quad [15]$$

4.2.2 FOTOCHEMICKÉ REAKCE

Některé chemické reakce je možno aktivovat uváděním světelné energie. Tento způsob aktivace, který dovoluje selektivně působit na jednu z reagujících látek nebo na určitou vazbu v molekule, je nejvíce používán v chemii halogenů, především u chloru. Směsi mnoha organických látek s chlorem reagují při působení světla výbušně. Světlo totiž aktivuje chlor, který pak zahájí reakci.

Spektrální obor elektromagnetického záření, které vyvolává chemické přeměny, zahrnuje oblast od infračerveně až po ultrafialovou část spektra (oblast λ 100 až 1000 nm). Energie fotonů se v této oblasti pohybuje v mezích ca 100 až 1000 kJ/mol (tedy energie řádově stejné jako energie vazebných elektronů. Absorbovaný foton excituje v molekule elektronické hladiny a takto excitovaná molekula může (ale nemusí) reagovat.

Pro chemickou reakci je efektivní pouze záření, které bylo absorbováno.

Fotocemické reakce jsou hodnoceny podle jejich **kvantového výtěžku** (Příklad 4-5). Ten se značí symbolem Φ a je definován jako

$$\Phi = \frac{\text{počet zreagovaných molekul výchozí látky}}{\text{počet absorbovaných atomů}} \quad (4-18)$$

Počet zreagovaných molekul výchozí látky se dá standardně určit některou z analytických metod. Kvantitativní vztah mezi množstvím absorbované energie a počtem molekul je popsán **Starkovým-Einsteinovým zákonem**: *Každá molekula, jež se zúčastní reakce vyvolané zářením, absorbuje jedno kvantum záření.* Energie jednoho fotonu je dána Planckovým zákonem:

$$\epsilon = h \cdot \nu, \quad (4-19)$$

kde h je Planckova konstanta, ν ($=c/\lambda$) frekvence použitého záření. Je-li celkem absorbována energie E_{abs} , je počet absorbovaných fotonů $N = E_{\text{abs}}/\epsilon$. Ke stanovení počtu světelných kvant se používá *aktinometrů*, v nichž se porovnává účinek světla měřeného zdroje na měřený systém s účinkem na

system, jehož kvantový výtěžek je známý (např. rozklad HI, rozklad kyseliny šťavelové, senzibilizovaný* uranyloxalátovými ionty).

Podle Starkova-Einsteinova zákona by měl být kvantový výtěžek roven jedné, u řady reakcí je však vyšší (podle povahy fotochemického děje nabývá hodnot mezi 10^{-3} a 10^6). Tato skutečnost se vysvětluje tím, že tento zákon platí pouze pro tzv. *primární fotochemické děje* - další články řetězu reakcí již nejsou iniciovány fotochemicky. Např.:



Absorpce jednoho fotonu vede k rozkladu 2 molekul HI ($\Phi = 2$) - kvantový výtěžek celého pochodu je určen povahou reakcí, které následují po primární absorpci záření - tedy sekundárními fotochemickými ději, které jsou v podstatě čistě termální povahy.

Příklad 4-5 Kvantový výtěžek fotoreakce

Sestavte pro kvantový výtěžek dimerace anthracenu, o níž se předpokládá že probíhá podle tohoto schématu:



A a A* je normální a excitovaná molekula anthracenu. Vedle těchto reakcí část aktivovaných molekul ztratí svou energii vyzářením fluorescencí o kmitočtu ν' :



Řešení:

Aproximace ustáleného stavu:

$$\frac{dc_{\text{A}^*}}{d\tau} = k_1 I_{\text{abs}} - k_2 c_{\text{A}^*} c_{\text{A}} - k_3 c_{\text{A}^*} = 0 \Rightarrow c_{\text{A}^*} = \frac{k_1 \cdot I_{\text{abs}}}{k_3 + k_2 \cdot c_{\text{A}}}$$

kde rychlost primárního fotochemického děje, $r_1 = k_1 I_{\text{abs}}$, závisí pouze na rychlosti „přísunu fotonů“. Rychlost tvorby dimeru

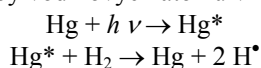
$$\frac{dc_{\text{A}_2}}{d\tau} = k_2 \cdot c_{\text{A}} \cdot c_{\text{A}^*} = k_2 \cdot c_{\text{A}} \cdot \frac{k_1 \cdot I_{\text{abs}}}{k_2 \cdot c_{\text{A}} + k_3} = \frac{k_1 \cdot I_{\text{abs}} \cdot c_{\text{A}}}{c_{\text{A}} + k_3 / k_2}$$

Pravá strana rovnice - množství A_2 vznikající za jednotku času. Vydělením množstvím světelných kvant za jednotku času (I_{abs}) dostaneme kvantový výtěžek fotoreakce

$$\Phi = \frac{k_1 \cdot c_{\text{A}}}{c_{\text{A}} + k_3 / k_2}$$

* Senzibilizace:světelná energie není absorbována přímo reagujícími částicemi, ale je přenášena pomocí přechodných útvarů, které se neúčastní vlastní reakce - např. páry rtuti, které zachycují a přenášeni část energie rtuťového oblouku na reagující látky, se kterými jsou ve směsi:

Ozáří-li se plynný vodík obsahující malé množství rtuťové páry ultrafialovým světlem ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$), které je absorbováno rtuťovou párou, předají excitované atomy rtuti svoji přebytečnou energii při srážce vodíkovým molekulám. Tato energie, asi 469 kJ/mol, stačí k roztržení vazby vodíkových atomů v molekule:



Za nepřítomnosti rtuťové páry by bylo třeba k fotodisociaci vodíkových molekul záření o kratší vlnové délce.

Ve vodném roztoku je rozklad některých molekul, např. kyseliny šťavelové, aktivován ionty uranylu (UO_2^{2+}). Tento způsob aktivace se uplatňuje také při senzibilizaci fotografických emulzí.

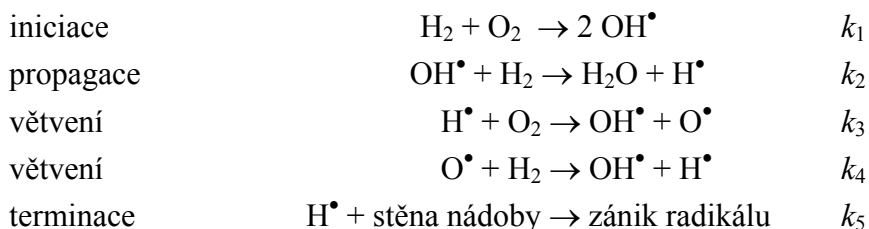
Kromě jednoduchých fotochemických reakcí existuje řada pochodů řetězové povahy. V každém případě vyžaduje použití světla jako aktivátoru nákladnou a dosti složitou aparaturu i značnou spotřebu energie. Proto se aplikace tohoto procesu omezuje pouze na určité typy dějů,

- ↳ u nichž nelze jiného prostředku použít
- ↳ jejichž produkty jsou cenné a opravňují použití této drahé energie (vitamín D)
- ↳ jejichž výtěžek je tak vysoký, že kompenzuje náklady na světelnou energii

4.2.3 ROZVĚTVENÉ ŘETĚZOVÉ REAKCE

Rozvětvené řetězové reakce se vyznačují tím, že v každém elementárním ději vzniká více radikálů než do něj vstoupilo. Reakční rychlost zde neustává konstantní, nýbrž neustále roste a aproximace ustáleného stavu zde neplatí.

U *reakcí s řetězem nepřetržitě rozvětveným* dochází k větvení řetězu v každém cyklu. Významným představitelem těchto reakcí jsou *exploze*. Typickým představitelem explozivní směsi je reakce vodíku s kyslíkem, jejíž stechiometrie je sice jednoduchá, ale její mechanismus není dodnes vyčerpávajícím způsobem popsán a objasněn. Byl navržen např. tento mechanismus:



Pokud je rychlost větvení vyšší než rychlost terminace, vzrůstá počet radikálů exponenciálně s časem a průběh reakce se stává explozivním. Exploze reakční směsi může obecně nastat ze dvou důvodů:

- probíhá-li exotermní reakce v uzavřeném, tepelně izolovaném prostoru, nemůže se uvolňované teplo odvádět do okolí a teplota reakční směsi stoupá. Protože reakční rychlost s teplotou exponenciálně vzrůstá, roste i rychlost uvolňování tepla a reakční rychlost roste prakticky neomezeně (*termální exploze*);
- v jiných případech jsou tepelné jevy méně důležité a exploze je pak způsobena průběhem reakce s nepřetržitě rozvětveným řetězcem

Rozvětvené reakce jsou charakteristické tím, že k explozivnímu průběhu dochází v určitém tlakovém rozmezí. Tlakové meze oddělující explozivní průběh od pomalého bývají dvě



horní, které se dosáhne, když destruktivní srážky nosičů řetězu v objemové fázi probíhají stejně rychle jako větvení řetězu. Nezávisí pochopitelně na velikosti a tvaru nádoby a na povaze povrchu jejích stěn



dolní - je-li tlak snižován na hodnotu, při které nosiče řetězu zanikají na stěnách nádoby stejnou rychlostí jakou v objemové fázi zanikají, mizí explozivní průběh reakce. Dolní mez výbušnosti závisí tedy na rozměrech reakční nádoby a povaze povrchu jejích stěn

Při tlacích nižších než dolní a vyšších než horní mez probíhá reakce pomalu.

4.3 TEORIE CHEMICKÉ KINETIKY

Na teorii libovolného oboru bývají kladeny nároky, které lze stručně shrnout do jediného požadavku, tj. do schopnosti předvídat. V souhlasu s tímto obecným požadavkem si kladou i teorie chemické kinetiky jako konečný aplikační cíl předvídat hodnoty reakčních rychlostí. K dosažení tohoto cíle by vlastně stačilo, kdyby nám teorie poskytla jen hodnoty rychlostních konstant u elementárních reakcí. Zde je řád reakce totožný s její molekularitou a koncentrační závislost v rychlostní rovnici je tudíž známa. A jsou-li známy rychlosti elementárních reakcí, je možno z nich sestavit libovolné reakční schéma a tak předpovědět rychlost kterékoliv makroskopické reakce. Proto se teorie chemické kinetiky soustřeďují na rychlostní konstanty elementárních reakcí a na jejich závislost na teplotě.

4.3.1 ARHENIOVA ROVNICE

První tvar kvantitativního vyjádření závislosti rychlostní konstanty na teplotě navrhl *Arrhenius*, jehož populární rovnice, s níž jsme se už seznámili,

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \quad (4-20)$$

obsahuje dva parametry: předexponenciální faktor A a aktivační energii E^* . Arrhenius nedospěl k této rovnici ani tak deduktivním odvozením jako spíše intuitivně, takže se dnes považuje za rovnici empirickou. Nicméně byla tato intuice zřejmě velmi šťastná, protože rovnice vystihuje pozoruhodným způsobem převážnou část experimentálních údajů o reakčních rychlostech a dodnes se jí používá pro první zachycení teplotní závislosti rychlostní konstanty s tím, že oba parametry se považují za empirické (E^* se dokonce označuje jako *experimentální aktivační energie*, někdy také jako *Arrheniova aktivační energie*).

Na Arrheniově teorii byla nejpodněnější představa o aktivační energii - představa, že nereagují všechny přítomné molekuly, nýbrž pouze ty, které byly nějakým způsobem přivedeny do „aktivovaného stavu“, v němž mají energii větší než je určitá minimální hodnota E^* .

Většina teorií, směřujících k předpovědi rychlostní konstanty, se snaží o teoretickou interpretaci frekvenčního faktoru, přesnější výklad aktivační energie a odvození vztahů, které dovolují určit jejich hodnoty na základě vlastností reagujících látek.

4.3.2 SRÁŽKOVÁ TEORIE

Srážková teorie přijala Arrheniův názor, že molekuly musí přijmout určité množství energie, aby mohly zreagovat. Zpřesnila jej v tom, že zavedla pojem *účinné srážky*. Vychází z předpokladu, že molekula se při svém chaotickém pohybu musí srazit s jinou molekulou (atomem, iontem, radikálem), aby mohlo dojít k reakci. Mezimolekulární síly však brání těsnému přiblížování částic a vytvářejí mezi nimi energetickou bariéru, kterou částice překonají jen tehdy, srazí-li se s dostatečnou energií. Minimální energie, potřebná k překonání této bariéry je i zde nazývána *aktivační energie* E_a .

Rychlost reakce je zde dána frekvencí účinných srážek mezi molekulami. Molekuly jsou považovány za tuhé kulovité částice, které mají pouze translační energii. Energií srážky se přitom rozuměla jen ta část energie obou molekul, kterou by si molekuly vyměnili mezi sebou při pružné srážce, tj. část energie uložená do translačního pohybu podél spojnice jejich těžišť v okamžiku srážky. Tyto představy byly pak kvantitativně zpracovány metodami kinetické teorie ideálního plynu.

Pro rychlostní konstantu za těchto předpokladů byl odvozen vztah

$$k = N_A \cdot \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{1/2} \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4-21)$$

(postup odvození a význam symbolů jsou uvedeny v [Příkladu 4-6](#)). Vztah (4-21) je blízký Arrheniově rovnici, ale předexponenciální faktor

$$A = N_A \cdot \left(\frac{8\pi k_B}{\mu} \right)^{1/2} \cdot T^{1/2} \quad (4-22)$$

je závislý na teplotě. Největším úspěchem srážkové teorie bylo explicitní vyjádření předexponenciálního faktoru v molekulárních termínech, tj. pomocí hmotností a srážkových průměrů molekul, což v zásadě umožnilo i předpověď jeho hodnoty. Porovnání s experimentem pak ukázalo, že předpovězené hodnoty dobře souhlasily u reakcí mezi jednoduchými molekulami, ale u složitějších molekul se předpověď rozcházela se skutečností až o 7 či 8 řádů. Byl zaveden korekční koeficient, tzv. **stérický faktor** (viz [Příklad 4-6](#)), kterým byl vyjádřen vliv stérického uspořádání při srážce (u složitějších molekul je nutné, aby obě reagující molekuly byly v okamžiku srážky orientovány vůči sobě reagujícími skupinami). Dalším nedostatkem je, že byly uvažována pouze translační energie. Na reakce v roztoku není srážková teorie aplikovatelná, protože není jasné vyjádření počtu srážek reagujících molekul v roztoku.

Nicméně se některé představy srážkové teorie objevují i dnes v modifikované formě (např. při studiu reakcí ve zkřížených molekulových paprscích).

Příklad 4-6 Srážková teorie

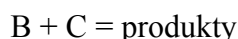
Při teplotách do 800 K probíhá dimerizace tetrafluorethylenu, $2 \text{ C}_2\text{F}_4 (\text{g}) = \text{cyklo-C}_2\text{F}_8 (\text{g})$, kinetikou druhého řádu, pro jejíž rychlostní konstantu byl experimentálně nalezen vztah

$$k_c / (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 1,175 \cdot 10^{11} \cdot \exp \left(-\frac{107\,000}{RT} \right)$$

Pro průměr molekul C_2F_4 byla metodou elektronové difrakce zjištěna hodnota 0,512 nm. Vypočítejte rychlostní konstantu reakce při teplotě 725 K na základě jednoduché srážkové teorie (model tuhých koulí) a porovnáním s experimentální hodnotou pro tutéž teplotu odhadněte hodnotu sterického faktoru.

Řešení:

Nejjednodušší forma srážkové teorie poskytuje v případě bimolekulární reakce



pro počet molekul, které zreagovaly za jednotku času v jednotce objemu, vztah

$$-\frac{dN_C}{d\tau} = -\frac{dN_B}{d\tau} = Z_{BC} \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad [1]$$

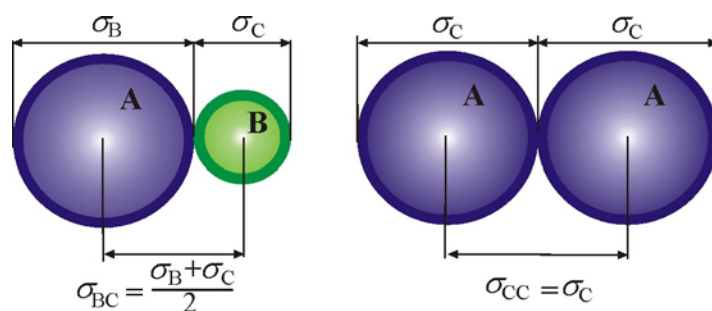
kde E_a je aktivační energie reakce a Z_{BC} je kolizní frekvence, která udává počet binárních srážek za jednotku času v jednotce objemu, pro níž z kinetické teorie ideálního plynu plyne

$$Z_{BC} = N_B \cdot N_C \cdot \sigma_{BC}^2 \cdot \left(\frac{8\pi \cdot k_B \cdot T}{\mu} \right)^{1/2} \quad [2]$$

N_B a N_C jsou počty molekul druhu B a druhu C v jednotce objemu, k_B Boltzmannova konstanta σ_{BC} srážkový průměr (viz [obr. 4-2](#)) a μ je redukovaná hmotnost, pro kterou platí

$$\mu = \frac{m_B \cdot m_C}{m_B + m_C} = \frac{(M_B / N_A) \cdot (M_C / N_A)}{(M_B / N_A) + (M_C / N_A)} = \frac{1}{N_A} \cdot \frac{M_B \cdot M_C}{M_B + M_C} \quad [3]$$

(m_i jsou hmotnosti molekul, M_i molární hmotnosti druhů B a C, N_A je Avogadrova konstanta).



Obr. 4-2 Srážkový průměr

Rychlostní rovnici druhého řádu napíšeme pro koncentrace vyjádřené počtem molekul v jednotce objemu

$$-\frac{dc_B}{d\tau} = -\frac{dc_C}{d\tau} = k_c \cdot c_B \cdot c_C \quad , \quad -\frac{1}{N_A} \frac{dN_B}{d\tau} = -\frac{1}{N_A} \frac{dN_C}{d\tau} = k_c \cdot \frac{N_B}{N_A} \cdot \frac{N_C}{N_A} \quad [4]$$

Spojením těchto rovnic dostaneme pro rychlostní konstantu k_c

$$k_c = N_A \cdot \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right)^{1/2} \cdot \sigma_{BC}^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [5]$$

Při dosazení v základních jednotkách SI soustavy má k_c rozměr $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$:

$$\left[\text{mol}^{-1} \left(\frac{\text{J molekula}^{-1} \text{K}^{-1}}{\text{kg molekula}^{-1}} \right)^{1/2} \cdot \text{m}^2 = \text{mol}^{-1} \left(\frac{\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}}{\text{kg}} \right)^{1/2} \cdot \text{m}^2 = \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} \right]$$

Pro bimolekulární reakci mezi dvěma stejnými druhy molekul ($\text{C}_2\text{F}_4 \equiv \text{C}$) je $\mu = m/2$, $\sigma_{BC} = \sigma_B = \sigma_C = \sigma$ a protože $k_B = R/N_A$, můžeme vztah [5] psát ve tvaru

$$k_c = N_A \cdot \left(\frac{16\pi RT}{M} \right)^{1/2} \cdot \sigma^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [6]$$

Ze srážkové teorie tedy při teplotě $T = 725 \text{ K}$ dostaneme ($\sigma = 0,512 \text{ nm}$, $M = 100,022 \text{ g mol}^{-1}$, $E_a = 107 \text{ kJ mol}^{-1}$):

$$k_c = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot \left(\frac{16 \cdot \pi \cdot 8,314 \cdot 725}{100,022 \cdot 10^{-3}} \right)^{1/2} \cdot (0,512 \cdot 10^{-9})^2 \cdot \exp\left(-\frac{107\,000}{8,314 \cdot 725}\right)$$

$$k_{c, \text{teorie}} = 5,365 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Z experimentálně zjištěné teplotní závislosti rychlostní konstanty vyplývá pro teplotu 725 K hodnota

$$k_{c, \text{exp}} = 1,175 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{107\,000}{8,314 \cdot 725}\right) = 2294,28 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} = 2,2943 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

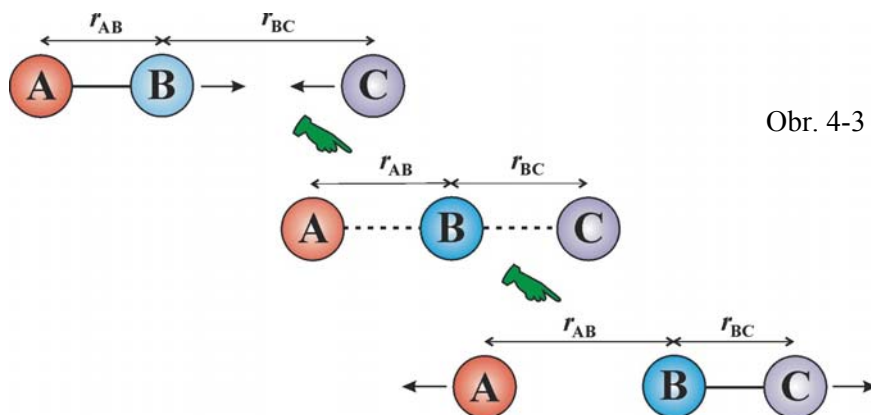
Porovnáním obou hodnot získáme sterický faktor:

$$P = \frac{k_{c, \text{exp}}}{k_{c, \text{teorie}}} = \frac{2,294 \cdot 10^{-3}}{5,365} = 4,275 \cdot 10^{-4}$$

4.3.3 TEORIE AKTIVOVANÉHO KOMPLEXU (TEORIE ABSOLUTNÍ REAKČNÍ RYCHLOSTI)

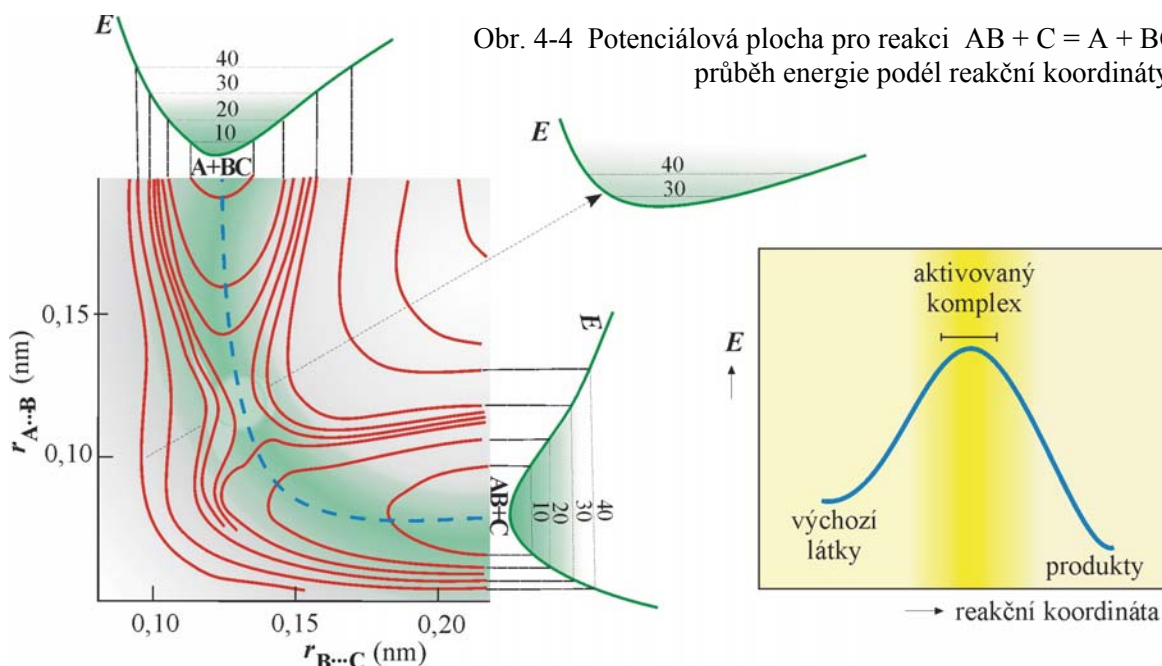
H. Eyring (1935) zavádí představu, že k reakci nedochází prostou, dostatečně prudkou srážkou molekul, ale plynulým přechodem jejich výchozí struktury do konečné vytvářením postupně sílících nových vazeb mezi atomy reagujících molekul při jejich přibližování za současného oslabování vazeb původních. Základní myšlenky:

☞ Např. při reakci $AB + C \rightarrow A + BC$ se z výchozích molekul při dostatečném přiblížení nejprve vytvoří na přechodnou dobu energeticky bohatý, málo stabilní útvar, označovaný jako *aktivovaný komplex*, který se po určité době může rozpadnout na produkty:



Obr. 4-3 Schéma vzniku a rozpadu aktivovaného komplexu

☞ Důležitá role v tomto procesu přísluší celkové energii systému. V uvedeném případě energeticky nejpříznivější přibližování molekuly C je ve směru prodloužené spojnice jader atomů A a B a vznikající aktivovaný komplex je lineární útvar. Každému lineárnímu uspořádání atomů ABC přísluší jistá hodnota potenciální energie, která je funkcí vzdálenosti atomů r_{AB} a r_{BC} . Pro nejjednodušší případy je možno provést výpočet velmi přesně metodami kvantové mechaniky. Výsledkem těchto výpočtů je energetická „mapa“ (obr. 4-4), která znázorňuje tzv. *potenciálovou plochu*, na níž lze ke každé konfiguraci nalézt příslušnou energii. Na mapě je vyznačena reakční cesta (čárkovaná čára), označovaná jako *reakční koordináta*. Vede z energetického minima výchozích látek přes „sedlo“ v energetické bariéře do energetického minima produktů. Vede tak, aby spotřeba energie byla minimální. Vrchol reakční koordináty odpovídá aktivovanému komplexu. Vedením řezu potenciálovou plochou podél reakční koordináty kolmo k základně a rozvinutím do roviny vznikne diagram, který znázorňuje sled energetických změn doprovázejících nejpravděpodobnější průběh reakce.



Obr. 4-4 Potenciálová plocha pro reakci $AB + C = A + BC$ (vlevo), průběh energie podél reakční koordináty (vpravo)

☞ Předpokládá se, že aktivovaný komplex je v rovnováze s výchozími látkami.



index # je vžitým označením pro aktivovaný komplex. Pro rovnovážnou konstantu tohoto děje je možno napsat vztah

$$K^\# = \frac{a_{(ABC)^\#}}{a_{AB} \cdot a_C} \quad (4-24)$$

K vyjádření rovnovážné konstanty aktivace $K^\#$ používá teorie aktivovaného komplexu statistické termodynamiky pomocí partičních funkcí výchozích látek a aktivovaného komplexu.

☞ Řídicím dějem je rozpad aktivovaného komplexu. Aktivovaný komplex se rozpadne, když se jedna z vibrací přemění na translaci, tj. zruší se vazba, která drží komplex pohromadě. Frekvence této valenční vibrace je tedy frekvencí rozpadu komplexu ν . Celková reakční rychlost je tedy dána rychlostí rozpadu aktivovaného komplexu



tj. součinem jeho aktivity a frekvence rozpadu

$$r = a_{(ABC)^\#} \cdot \nu. \quad (4-26)$$

Podle ekvipartičního principu* má energie vibrace limitní hodnotu $\epsilon = k_B T$; podle Planckova zákona je energie kvantována po násobcích kvanta $\epsilon = h \nu$. Pro frekvenci vibrace tedy platí

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \quad (4-27)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta a h Planckova konstanta. Po dosazení za rovnovážnou aktivitu komplexu

$$r = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\# \cdot a_{AB} \cdot a_C \quad (4-28)$$

Z porovnání s klasickou kinetickou rovnicí bimolekulární reakce, $r = k \cdot a_{AB} \cdot a_C$, plyne pro rychlostní konstantu tzv. **Eyringova rovnice**:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\# \quad (4-29)$$

Připomeňme, že tato rychlostní konstanta je konstantou úměrnosti v rychlostní rovnici v termínech aktivit, za předpokladu ideálního chování v termínech relativních koncentrací nebo relativních tlaků,

$$\frac{d(c_A / c^{\text{st}})}{\nu_A d\tau} = \frac{d(c_B / c^{\text{st}})}{\nu_B d\tau} = k \cdot \left(\frac{c_A}{c^{\text{st}}}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{c_B}{c^{\text{st}}}\right)^\beta, \quad (4-30)$$

nebo

$$\frac{d(p_A / p^{\text{st}})}{\nu_A d\tau} = \frac{d(p_B / p^{\text{st}})}{\nu_B d\tau} = k \cdot \left(\frac{p_A}{p^{\text{st}}}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{p_B}{p^{\text{st}}}\right)^\beta \quad (4-31)$$

* Celková energie molekuly se rozděluje v průměru rovnoměrně na všechny stupně volnosti; na jeden stupeň volnosti připadá střední energie $\epsilon = \frac{1}{2} k_B T$. (Počet stupňů volnosti je počet souřadnic potřebných k udání poloh všech atomů molekuly. Molekula obsahující N atomů má tedy $3N$ stupňů volnosti. Protože atomy vytvářející molekulu se pohybují prostorem jako celek, je možno translační pohyb molekuly vystihnout pohybem jejího těžiště. K vyjádření okamžité polohy těžiště je zapotřebí tří souřadnic. Zbývajících $(3N - 3)$ souřadnic připadá na rotační (3 u nelineární, 2 u lineární molekuly) a vibrační stupně volnosti (vibračnímu pohybu molekuly přísluší jak kinetická tak potenciální energie, proto každý vibrační stupeň volnosti přispívá k celkové energii molekuly dvěma kvadratickými členy a na jeden vibrační stupeň volnosti připadá tedy energie $k_B T$).

Pro rovnovážnou konstantu $K^\#$ platí termodynamické vztahy

$$-R T \ln K^\# = \Delta G^\# = \Delta H^\# - T \Delta S^\# \quad (4-32)$$

a tedy

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\#}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\#}{RT}\right) \quad (4-33)$$

Veličiny $\Delta H^\#$ a $\Delta S^\#$ jsou označovány jako *aktivační parametry – aktivační entalpie a aktivační entropie* a jsou rovny rozdílům entalpie (popř. entropie) mezi aktivovaným komplexem a výchozími látkami. Předexponenciální faktor je zde interpretován pomocí aktivační entropie. Vztah mezi aktivační entalpií a experimentální aktivační energií E^* určíme porovnáním základní rovnice teorie aktivovaného komplexu s Arrheniovou rovnicí (viz [Příklad 4-7](#), [Příklad 4-8](#)).

Mezi aktivačními parametry přímé a zpětné reakce a reakční entalpií, popř. entropií platí vztahy ([Příklad 4-9](#))

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta H^\#_+ - \Delta H^\#_- \quad (4-34)$$

$$\Delta_r S^\ominus = \Delta S^\#_+ - \Delta S^\#_- \quad (4-35)$$

Rovnice (4-33) v principu umožňuje vypočítat absolutní hodnotu rychlostní konstanty z vlastností aktivovaného komplexu a molekul výchozích látek, konkrétně z jejich energie a struktury. Protože u molekul výchozích látek bývají tyto vlastnosti zpravidla známy, jedná se především o energii a strukturu aktivovaného komplexu. Zásadně je možno určit nejpravděpodobnější strukturu aktivovaného komplexu čistě teoreticky na základě energetické výhodnosti, avšak tato cesta je schůdná jen v nejjednodušších případech. Většinou je třeba spokojit se s určitými předpoklady. Byly vypracovány metody, které dovolují aproximovat aktivační entropii výpočtem pomocí metod statistické termodynamiky, jehož přesnost je v některých případech zhruba stejná jako přesnost průměrných experimentálních dat. Rovněž byly navrženy metody pro odhady aktivačních entalpií; takto vypočtené reakční rychlosti se však liší od experimentálních hodnot o jeden až dva řády. I když se může zdát, že tak nepřesné informace je prakticky bezcenná, mohou tyto metody dobře posloužit při analýzách reakčního mechanismu. Zde jich lze použít při určování řídicího děje, kde jde o relativní hodnocení dílčích dějů jen s řádovou přesností.

I přes dnešní možnosti využití počítačů je možnost předpovědi stále ještě dosti omezena a teorie aktivovaného komplexu se používá především k interpretaci experimentálních dat a značná část moderních kinetických údajů je vyjadřována v termínech této teorie. Těžiště jejich aplikací v praxi je především v korelaci a racionální extrapolaci kusých experimentálních kinetických dat.

Příklad 4-7 Arrheniova aktivační energie a aktivační entalpie

Odvoďte vztah pro výpočet aktivační entalpie pro bimolekulární reakci

(a) za konstantního objemu, (b) za konstantního tlaku

kteřá probíhá (i) v plynné fázi, (ii) v kapalně fázi, jejíž rychlostní konstanty při teplotách $T_1 = 345$ K a $T_2 = 355$ K mají hodnoty $k_1 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a $k_2 = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Vypočítejte aktivační změnu entalpie při teplotě 350 K.

Řešení:

Z experimentálních hodnot rychlostních konstant vypočteme experimentální aktivační energii:

$$E^* = \frac{R \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{4,6 \cdot 10^{-2}}{1,8 \cdot 10^{-2}}}{\frac{1}{345} - \frac{1}{355}} = 95540 \text{ J mol}^{-1} \quad [1]$$

Vztah mezi aktivační entalpií ΔH^\ddagger a aktivační energií E^* určíme porovnáním Arrheniovy rovnice ve tvaru

$$E^* = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad [2]$$

se základním vztahem teorie aktivovaného komplexu (4.26), který zlogaritmujeme a zderivujeme:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^\ddagger}{dT} \quad [3]$$

Derivace $(d \ln K^\ddagger/dT)$ závisí na podmínkách, za kterých reakce probíhá:

(a) Při **izochorickém průběhu** platí pro rovnovážnou konstantu van't Hoffova izochora,

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ddagger}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} \quad [4]$$

kde
$$\Delta U^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta(pV)^\ddagger \quad [5]$$

a pak ze vztahů [2] až [5] plyne

$$\Delta H^\ddagger = E^* - RT + \Delta(pV)^\ddagger \quad [6]$$

(i) U reakcí v plynné fázi za předpokladu ideálního chování platí

$$\Delta(pV)^\ddagger = \Delta n^\ddagger \cdot RT \quad [7]$$

kde Δn^\ddagger je změna látkového množství při aktivaci. Pak

$$\Delta H^\ddagger = E^* - (1 - \Delta n^\ddagger) \cdot RT \quad [8]$$

Pro *bimolekulární reakci* je $\Delta n^\ddagger = 1 - 2 = -1$ a změna entalpie při aktivaci má hodnotu

$$\Delta H^\ddagger = E^* - 2 \cdot RT = 95540 - 2 \cdot 8,314 \cdot 350 = 89720 \text{ J (mol X}^\ddagger\text{)}^{-1} \quad [9]$$

(ii) V kapalně fázi bývají objemové změny zanedbatelné a tedy

$$\Delta H^\ddagger = E^* - RT = 95540 - 8,314 \cdot 350 = 92630 \text{ J (mol X}^\ddagger\text{)}^{-1} \quad [10]$$

(b) Za **konstantního tlaku** pro rovnovážnou konstantu platí van't Hoffova izobara,

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ddagger}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} \quad [11]$$

a pak

$$\Delta H^\ddagger = E^* - RT = 95540 - 8,314 \cdot 350 = 92630 \text{ J (mol X}^\ddagger\text{)}^{-1} \quad [12]$$

Vztah [12] platí jak pro reakce v plynné tak pro reakce v kapalně fázi (ΔV^\ddagger je zde zanedbatelné).

Příklad 4-8 Arrheniova rovnice a teorie absolutních reakčních rychlostí

Pro rozklad oxidu dusičného v plynné fázi za konstantního objemu byly stanoveny hodnoty rychlostní konstanty v závislosti na teplotě:

| $t/^\circ\text{C}$ | $10^5 k_c / \text{s}^{-1}$ | $t/^\circ\text{C}$ | $10^5 k_c / \text{s}^{-1}$ |
|--------------------|----------------------------|--------------------|----------------------------|
| 20 | 0,84 | 45 | 24,95 |
| 25 | 1,72 | 55 | 75 |
| 35 | 6,65 | 65 | 240 |

- (a) Vypočítejte aktivační energii a předexponenciální faktor Arrheniovy rovnice
 (b) Stanovte hodnoty aktivačních parametrů ΔF^\ddagger , ΔH^\ddagger a ΔS^\ddagger pro tuto reakci při teplotě 50°C .

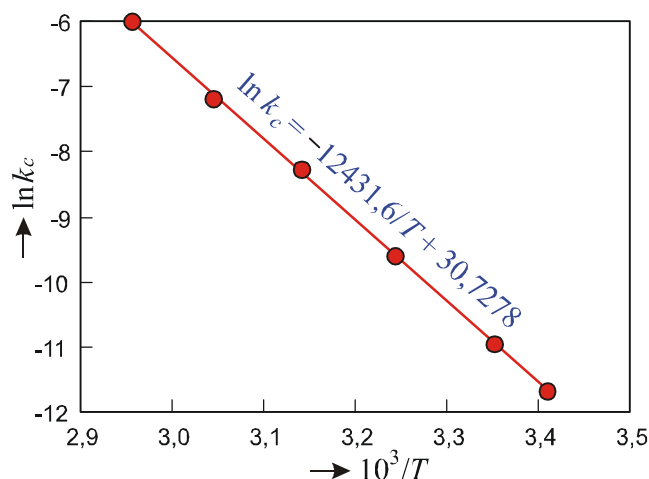
Řešení:

(a) Podle Arrheniovy rovnice,

$$\ln k_c = \ln A - \frac{E^*}{RT} \quad [1]$$

je závislost $\ln k_c$ na $1/T$ přímková (obr.).

| $10^3/T$ | $\ln k_c$ |
|----------|-----------|
| 3,411223 | -11,68728 |
| 3,354016 | -10,97060 |
| 3,245173 | -9,61831 |
| 3,143171 | -8,29605 |
| 3,047387 | -7,19544 |
| 2,957267 | -6,03229 |



Porovnáním Arrheniovy rovnice [1] se rovnicí

$$\ln k_c = 30,7278 - \frac{12431,6}{T} \quad [2]$$

získanou lineární regresí experimentálních dat, dostaneme

$$\ln A = 30,7278 \Rightarrow A = 2,2127 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad \text{a} \quad \frac{E^*}{R} = 12431,6 \Rightarrow E^* = 103\,356,3 \text{ J mol}^{-1}$$

(b) Za konstantního objemu platí rovnice [9] z [Příkladu 4-7](#):

$$\Delta H^\ddagger = E^* - (1 - \Delta n^\ddagger) \cdot RT \quad [3]$$

Pro rozklad N_2O_5 , který je reakcí prvního řádu (rozměr k_c je s^{-1}), je $\Delta n^\ddagger = 1 - 1 = 0$ a při teplotě 50°C platí

$$\Delta H^\ddagger = E^* - RT = 103356,3 - 8,314 \cdot 323,15 = 100669,6 \text{ J (mol X}^\ddagger\text{)}^{-1} \quad [4]$$

$$\Delta U^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta n^\ddagger RT = \Delta H^\ddagger \quad [5]$$

Změnu entropie při aktivaci určíme z předexponenciálního faktoru:

Rychlostní konstanta k_c je konstanta úměrnosti v rychlostní rovnici

$$\frac{dc_A}{\nu_A d\tau} = k_c \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \quad [6]$$

a rychlostní konstanta k , která plyne z teorie aktivovaného komplexu (vztah (4.30)),

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad [7]$$

platí za předpokladu ideálního systému (jednotkové aktivitní koeficienty) v rychlostní rovnici

$$\frac{d(c_A / c^{\text{st}})}{\nu_A d\tau} = k \cdot \left(\frac{c_A}{c^{\text{st}}}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{c_B}{c^{\text{st}}}\right)^\beta \quad [8]$$

Porovnáním rovnic [6] a [8] dostaneme vzájemný vztah mezi oběma rychlostními konstantami

$$k_c = k \cdot (c^{\text{st}})^{(1-n)} \quad [9]$$

Z rovnic [7], [9], [4] a [2] pro naši reakci prvního řádu dostaneme $k_c = k$ a

$$\ln k_c = \ln k = 30,7278 - \frac{12431,6}{T} = \ln \frac{k_B T}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{E^* - RT}{RT} \quad [10]$$

Protože

$$12431,6 = \frac{E^*}{R}, \quad [11]$$

je

$$30,728 = \ln \frac{k_B T}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + 1 \quad [12]$$

Odtud

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot \left(30,7278 - 1 - \ln \frac{k_B T}{h}\right) = 8,314 \cdot \left[29,7278 - \ln \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 323,15}{6,625 \cdot 10^{-34}}\right] \quad [13]$$

$$\Delta S^\ddagger = 1,58 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}$$

Aktivační změnu Helmholtzovy energie vypočteme z definiční rovnice.

$$\Delta F^\ddagger = \Delta U^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta n^\ddagger RT - T \cdot \Delta S^\ddagger = 100669,6 - 0 - 323,15 \cdot 1,58 \quad [14]$$

$$\Delta F^\ddagger = 100159 \text{ J (mol X}^\ddagger)^{-1}$$

Příklad 4-9 Teorie absolutních reakčních rychlostí, teplotní závislost

Oxid dusnatý se rozkládá podle rovnice $2 \text{ NO (g)} \rightleftharpoons \text{N}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$. Při teplotě 1620 K má rychlostní konstanta přímé reakce hodnotu $k_{p+} = 1,094 \cdot 10^{-7} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}$, při 1640 K je $k_{p+} = 1,394 \cdot 10^{-7} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Změna tepelné kapacity při vzniku aktivovaného komplexu je $\Delta C_p^\ddagger = -4 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}$. Fugacitní koeficienty a kompresibilitní faktory jsou rovny jedné. Pro teplotu 2500 K mají reakční entalpie a entropie hodnoty $\Delta_r H^\ominus = -181,28 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $\Delta_r S^\ominus = -25,142 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Standardní stav je čistá složka ve stavu ideálního plynu při standardním tlaku $p^{\text{st}} = 101,3 \text{ kPa}$.

(a) Určete hodnoty aktivačních parametrů přímé reakce při střední teplotě 1630 K.

(b) Při teplotě 2500 K vypočítejte hodnoty aktivačních parametrů přímé i zpětné reakce.

(c) Vypočítejte hodnoty rychlostních konstant přímé a zpětné reakce při teplotě 2500 K.

Řešení:

(a) Z rozměru rychlostní konstanty plyne, že platí pro rychlostní rovnici

$$-\frac{dn_{\text{NO}}}{V d\tau} = k_{p+} \cdot p_{\text{NO}}^2 - k_{p-} \cdot p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{N}_2} \quad [1]$$

kde V je objem systému v m^3 , p_i parciální tlaky jednotlivých složek v kPa a τ čas v s. Rychlostní konstanta k , vypočtená z teorie absolutních reakčních rychlostí podle vztahu (4.30),

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right), \quad [2]$$

platí pro rychlostní rovnici

$$-\frac{d(p_{\text{NO}} / p^{\text{st}})}{d\tau} = k_+ \cdot \left(\frac{p_{\text{NO}}}{p^{\text{st}}}\right)^2 - k_- \cdot \frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{p_{\text{N}_2}}{p^{\text{st}}} \quad [3]$$

Porovnáním rovnic a získáme vztah mezi konstantami k_{p+} a k_+

$$k_+ = k_{p+} \cdot p^{\text{st}} \cdot RT, \quad k_- = k_{p-} \cdot p^{\text{st}} \cdot RT \quad [4]$$

Předpokládáme, že v teplotním intervalu 1620 až 1640 K jsou změny aktivační entalpie a entropie konstantní. Z rovnic [2] a [4] dostaneme

$$\ln \frac{k_{p+} \cdot p^{\text{st}} \cdot RT \cdot h}{k_B T} = \frac{\Delta S_+^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H_+^\ddagger}{RT}, \quad [5]$$

kde $k_B = R/N_A$

$$R \cdot \ln(k_{p+} \cdot p^{\text{st}} \cdot N_A \cdot h) = \Delta S_+^\ddagger - \frac{\Delta H_+^\ddagger}{T}, \quad [6]$$

Z experimentálních hodnot rychlostních konstant k_{p+} při dvou teplotách vypočteme pomocí rovnice [6] oba aktivační parametry:

$$8,314 \cdot \ln(1,094 \cdot 10^{-7} \cdot 101,3 \cdot 10^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,625 \cdot 10^{-34}) = \Delta S_+^\ddagger - \frac{\Delta H_+^\ddagger}{1620},$$

$$8,314 \cdot \ln(1,394 \cdot 10^{-7} \cdot 101,3 \cdot 10^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,625 \cdot 10^{-34}) = \Delta S_+^\ddagger - \frac{\Delta H_+^\ddagger}{1640},$$

Řešením těchto dvou rovnic dostaneme hodnoty ΔH_+^\ddagger a ΔS_+^\ddagger při střední teplotě 1630 K

$$\Delta H_+^\ddagger = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{1,094}{1,394}}{\frac{1}{1640} - \frac{1}{1620}} = 267644,25 \text{ J (mol X}^\ddagger\text{)}^{-1}$$

$$\Delta S_+^\ddagger = \frac{267644,25}{1620} + 8,314 \cdot \ln(1,094 \cdot 10^{-7} \cdot 101,3 \cdot 10^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,625 \cdot 10^{-34})$$

$$\Delta S_+^\ddagger = -167 \text{ J K}^{-1} \text{ (mol X}^\ddagger\text{)}^{-1}$$

(b) Podle Kirchhoffovy věty je

$$\Delta H_+^\ddagger(2500 \text{ K}) = \Delta H_+^\ddagger(1630 \text{ K}) + \int_{1630}^{2500} \Delta C_p^\ddagger dT = 267644,25 + (-4) \cdot (2500 - 1630)$$

$$\Delta H_+^\ddagger(2500 \text{ K}) = 264164 \text{ J (mol X}^\ddagger\text{)}^{-1}$$

Aktivační entalpii zpětné reakce vypočteme pomocí reakční entalpie – vztah (4.31):

$$\Delta H_{-}^{\#}(2500 \text{ K}) = \Delta H_{+}^{\#}(2500 \text{ K}) - \Delta_r H^{\ominus} = 264164 - (-181,28 \cdot 10^3) = 445444 \text{ J (mol X}^{\#})^{-1}$$

Pro aktivační entropii platí

$$\Delta S_{+}^{\#}(2500 \text{ K}) = \Delta S_{+}^{\#}(1630 \text{ K}) + \int_{1630}^{2500} \frac{\Delta C_p^{\#}}{T} dT = -167 + (-4) \cdot \ln \frac{2500}{1630}$$

$$\Delta S_{+}^{\#}(2500 \text{ K}) = -168,7 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^{\#})^{-1}$$

a pro zpětnou reakce je podle vztahu (4.32)

$$\Delta S_{-}^{\#}(2500 \text{ K}) = \Delta S_{+}^{\#}(2500 \text{ K}) - \Delta_r S^{\ominus} = -168,7 - (-25,142) = -143,558 \text{ J (mol X}^{\#})^{-1}$$

(c) Rychlostní konstanty přímé a zpětné reakce zjistíme z rovnice [2] pomocí aktivačních parametrů vypočtených v předchozím odstavci

$$k_{p+} = \frac{1}{p^{\text{st}} \cdot N_A \cdot h} \exp\left(\frac{\Delta S_{+}^{\#}}{R} - \frac{\Delta H_{+}^{\#}}{RT}\right) = \frac{\exp\left(\frac{-168,7}{8,314} - \frac{264164}{8,314 \cdot 2500}\right)}{1,013 \cdot 10^5 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,625 \cdot 10^{-34}}$$

$$k_{p+} = 1,1523 \cdot 10^{-10} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{p-} = \frac{1}{p^{\text{st}} \cdot N_A \cdot h} \exp\left(\frac{\Delta S_{-}^{\#}}{R} - \frac{\Delta H_{-}^{\#}}{RT}\right) = \frac{\exp\left(\frac{-143,558}{8,314} - \frac{445444}{8,314 \cdot 2500}\right)}{1,013 \cdot 10^5 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,625 \cdot 10^{-34}}$$

$$k_{p-} = 3,8647 \cdot 10^{-13} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Příklad 4-10 Výpočet reakční rychlosti z aktivačních parametrů

Vypočítejte rychlost dimerizace ethylenu (E) na 1-buten (B), $2 \text{ C}_2\text{H}_4(\text{g}) = \text{C}_4\text{H}_8(\text{g})$, v molech 1-butenu, které se vytvoří v 1 m^3 za hodinu při teplotě 673 K v okamžiku, kdy parciální tlak ethylenu je $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Jsou známy hodnoty aktivačních parametrů při teplotě 673 K

$$\Delta H^{\#} = 136,94 \text{ kJ (mol X}^{\#})^{-1} \quad \text{a} \quad \Delta S^{\#} = -146,44 \text{ kJ K}^{-1} (\text{mol X}^{\#})^{-1}.$$

Předpokládejte ideální chování všech plynných složek. Standardní stav je čistá složka ve stavu ideálního plynu při tlaku $p^{\text{st}} = 101,3 \text{ kPa}$. Výsledek porovnejte s hodnotou okamžité rychlosti vypočtenou na základě rychlostní konstanty $k_{pE} = 3,67 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \text{ h}^{-1}$, která platí pro rychlostní rovnici, v níž je reakční rychlost vyjádřena poklesem parciálního tlaku ethylenu za jednotku času (Pa h^{-1}) jako funkce parciálního tlaku ethylenu (v Pa).

Řešení:

Výpočet z teorie aktivovaného komplexu

Teorie aktivovaného komplexu uvádí pro rychlostní konstantu rovnici (4.30), z níž vypočteme

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{\#}}{R} - \frac{\Delta H^{\#}}{RT}\right) = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 673}{6,625 \cdot 10^{-34}} \cdot \exp\left(\frac{-146,44}{8,314} - \frac{136940}{8,314 \cdot 673}\right) =$$

$$k = 7,3835 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Tato konstanta platí v rychlostní rovnici

$$\frac{d(p_E / p^{st})}{(-2) d\tau} = k \cdot \left(\frac{p_E}{p^{st}} \right)^2 \quad [1]$$

Abychom vyjádřili časovou změnu koncentrace 1-butenu, použijeme stavovou rovnici ideálního plynu a vezmeme v úvahu stechiometrii, podle níž platí

$$\frac{dp_E}{-2} = \frac{dp_B}{+1} \Rightarrow dp_E = -2 dp_B = -2 dc_B \cdot RT \quad [2]$$

Kombinací rovnic [1] a [2] dostaneme

$$\frac{(-2 dc_B \cdot RT)}{(-2) d\tau} = k \cdot \frac{p_E^2}{p^{st}} \quad [3]$$

$$\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{k}{RT} \cdot \frac{p_E^2}{p^{st}} = \frac{7,3835 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 673} \cdot \frac{(2 \cdot 10^5)^2}{101,3 \cdot 10^3} = 5,2106 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1} = 1,8758 \text{ mol m}^{-3} \text{ h}^{-1}$$

$$\left[\frac{\text{h}^{-1}}{(\text{N m K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \text{K}} \cdot \frac{\text{Pa}^2}{\text{Pa}} = \text{mol m}^{-3} \text{ h}^{-1} \right]$$

Výpočet z experimentální hodnoty rychlostní konstanty $k_{pE} = 3,67 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Zadaná rychlostní konstanta platí pro rychlostní rovnici

$$-\frac{dp_E}{d\tau} = k_{pE} \cdot p_E^2 \quad [4]$$

Po dosazení z rovnice [2]

$$\frac{(-2 dc_B \cdot RT)}{d\tau} = k_p \cdot p_E^2$$

$$\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{k_p}{2 \cdot RT} \cdot p_E^2 = \frac{3,67 \cdot 10^{-7}}{2 \cdot 8,314 \cdot 673} \cdot (2 \cdot 10^5)^2 = 1,312 \text{ mol m}^{-3} \text{ h}^{-1}$$

$$\left[\frac{\text{Pa}^{-1} \text{ h}^{-1}}{(\text{N m K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \text{K}} \cdot (\text{N m}^{-2})^2 = \text{mol m}^{-3} \text{ h}^{-1} \right]$$

Teoretická hodnota se od experimentální liší o

$$\Delta = 100 \cdot \frac{1,312 - 1,876}{1,312} = 42,9 \%$$