

5.12 Chemická kinetika

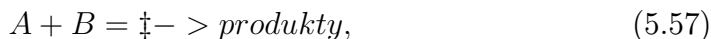
Řady kroků chemických reakcí se účastní dvě reagující molekuly, a proto je porozumění bimolekulárním reakcím vstupní branou k pochopení chemické kinetiky. Následující odstavce se budou věnovat teoriím bimolekulárních reakcí s důrazem na statisticko-termodynamické aspekty.

Existují dvě fundamentální teorie bimolekulárních reakcí a to *kolizní teorie* a *teorie tranzitního stavu*, přičemž se budeme detailněji věnovat jen teorii tranzitního stavu (TST). K formulaci teorie tranzitního stavu přispěly v polovině třicátých let 20. století práce Evanse, Eyringa, M. Polanyiho a Wignera.

Teorie tranzitního stavu vychází ze dvou základních postulátů,

- v průběhu reakce A s B existuje takové uspořádání jader reagujících partnerů, že z něho probíhá reakce spontánně a to buď ve směru produktů nebo zpět k výchozím látkám
- toto uspořádání jader, kterému se říká tranzitní stav, je v rovnováze s reaktanty.

Oba tyto postuláty lze zapsat reakčním schématem



kde je tranzitní stav reprezentován symbolem dvojitého křížku². Předpokládá se, že koncentrace tranzitního stavu je zanedbatelná vzhledem k A či B a také, že tento stav se liší od intermediátu.

Vyjádríme si rychlost chemické reakce

$$v = \frac{d[\text{produkty}]}{dt} = k_{\ddagger}[\ddagger] = k_{\ddagger}K_{\ddagger}[A][B], \quad (5.58)$$

kde hranaté závorky reprezentují rovnovážné koncentrace, k_{\ddagger} je rychlostní konstanta prvního řádu a $K_{\ddagger} = [\ddagger]/[A][B]$ je rovnovážná konstanta pro studovaný děj.

Z klasické termodynamiky je znám vztah mezi ΔG a K

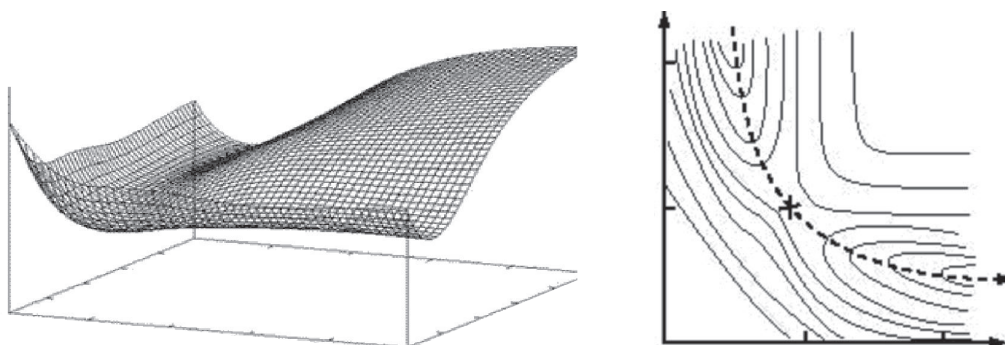
$$\Delta G_{\ddagger}^0 = -RT \ln K_{\ddagger}, \quad (5.59)$$

kde ΔG_{\ddagger}^0 představuje Gibbsovu aktivační energii, což je rozdíl mezi Gibbsovými energiemi tranzitního stavu a reaktantů. Vyjádříme-li nyní experimentálně měřitelnou rychlostní konstantu druhého řádu k_2 získáme známý vztah

$$k_2 = k_{\ddagger}K_{\ddagger} = k_{\ddagger}e^{-\Delta G_{\ddagger}^0/RT}. \quad (5.60)$$

²vzhledem k problémům se sazbou tohoto symbolu se můžeme setkat i s jinými symboly jako jsou \ddagger či \ddagger

Otázkou dále zůstává, co vlastně tranzitní stav reprezentuje ze strukturálního hlediska? Podívejme se nyní detailněji na průběh bimolekulární reakce. Obrázek (5.5) ukazuje závislost a mapu plochy potenciální energie v závislosti



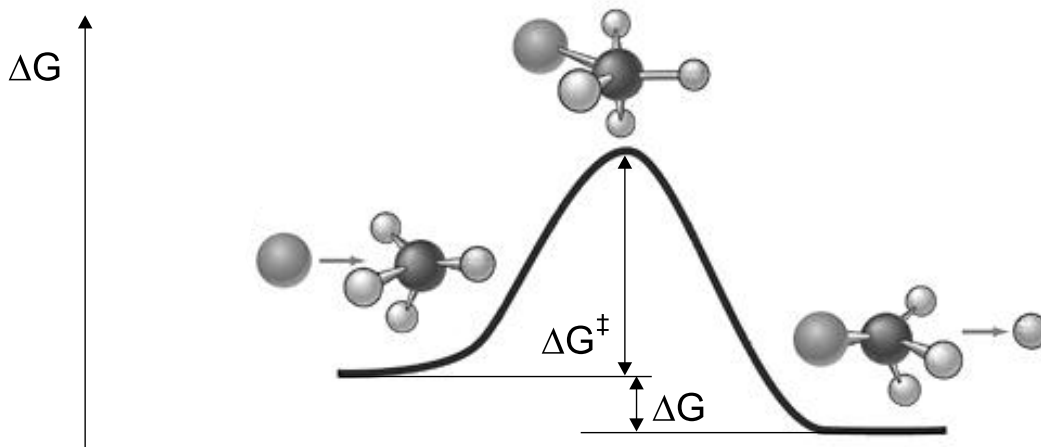
Obrázek 5.5: Závislost potenciální energie na souřadnicích a mapa této závislosti, čárkovaná čára reprezentuje reakční koordinátu a křížkem je označen tranzitní stav.

na souřadnicích. Na obrázku je čárkovaně také vyznačena nejsnazší cesta, která spojuje oblasti reaktantů a produktů. Tato cesta se často zakresluje v 2D projekci a nazývá se *reakční koordináta* (Obr. 5.6). Geometrické uspořádání jader, kterému odpovídá bod s nejvyšší energií, bývá ztotožňováno s tranzitním stavem. Výhoda spojení geometrických představ s tranzitním stavem spočívá v tom, že takto lze „získat“ tranzitní stav a jeho vlastnosti, zejména výpočetně prostředky kvantové chemie. Nalezení a výpočet vlastností tranzitního stavu pak dovoluje kvalitně odhadnout rychlostní konstanty studovaných reakcí. Nyní najděme vztah, který dovolí rychlostní konstanty spočítat z prvních principů.

V rovnici (5.60) jsme vyjádřili K_{\ddagger} pomocí Gibbovy energie, z předchozího textu víme, že rovnovážnou konstantu lze vyjádřit pomocí molekulárních partičních funkcí, kdy

$$K_{\ddagger} = \left(\frac{q_{\ddagger}}{q_A q_B} \right) e^{\Delta D_{\ddagger}/kT}, \quad (5.61)$$

kde $\Delta D_{\ddagger}/kT$ je disociační energie tranzitního stavu zmenšená a disociační energie reaktantů, q_{\ddagger} je pak partiční funkce tranzitního stavu. V tranzitním stavu je vznikající vazba mezi A a B již utvořena, ale je natažená, slabá a nestabilní, systém má tendenci se rychle pohybovat buď směrem k výchozím látkám nebo k produktům a snížit tak svou potenciální energii. Základní rozdíl v partiční funkci výchozích látek nebo produktů a partiční funkci tranzitního stavu spočívá v tom, že jednotlivé příspěvky k partiční funkci výchozích látek či produktů pocházejí jen od stabilních stupňů volnosti. Předpokládejme nyní, že



Obrázek 5.6: Reakční koordináta, energetické maximum na reakční koordinátě bývá ztotožňováno s tranzitním stavem.

nestabilní a stabilní stupně volnosti u tranzitního stavu lze separovat

$$q_{\ddagger} = \bar{q}_{\ddagger} q_{\xi} \quad (5.62)$$

na dva příspěvky partiční funkci pro všechny řádné termodynamické stupně volnosti struktury tranzitního stavu \bar{q}_{\ddagger} a partiční funkci q_{ξ} od jednoho vibračního stupně volnosti, který reprezentuje pohyb podél reakční koordináty. K zmíněnému příspěvku teď přistoupíme jako ke slabé vibraci, srovnej rov. (5.32), a zapíšeme její partiční funkci

$$q_{\xi} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu_{\xi}/kT}} \approx \frac{kT}{h\nu_{\xi}}, \quad (5.63)$$

vzhledem k tomu, že je vibrace slabá můžeme použít aproximaci, která dovoluje nahrazení $e^{-x} \approx 1 - x$ pro malá x . Nakonec se zavádí vztah mezi k_{\ddagger} a ν_{ξ} a to přes *transmisní koeficient* κ

$$k_{\ddagger} = \kappa \nu_{\xi}, \quad (5.64)$$

kdy se často κ považuje za jednotkové, což vlastně říká, že pokud se utvoří tranzitní stav okamžitě se rozpadne s nejvyšší možnou rychlostí, která je rovna frekvenci vibrace podél reakční koordináty. V případě, že reakce probíhá v kondenzované fázi bývá $\kappa < 1$. Transmisní koeficient vlastně dává do poměru skutečnou rychlost reakce s rychlostí získanou na základě představ teorie tranzitního stavu. Transmisní koeficient může být vyjádřen jako součin

$$\kappa(T) = \Gamma(T)\gamma(T)g(T), \quad (5.65)$$

kde $\Gamma(T)$ pochází z dynamického ?křížení? (recrossing), což vyjadřuje fakt, že z tranzitního stavu ne vždy směřuje reakce k produktům ale může se vrátit zpět k výchozím látkám, tento příspěvek bývá menší nebo roven jedničce, $\gamma(T)$ je příspěvek pocházející z kvantového tunelování, tento příspěvek bývá roven nebo větší nežli jedna, příspěvek $g(T)$ pochází z odchylek od rovnovážného rozdělení ve fázovém prostoru a je menší nebo roven jedné, a navíc je explicitně vyjádřena teplotní závislost. Je třeba podotknout, že uvedené příspěvky jsou svou povahou teoretické konstrukce a jsou velmi obtížně experimentálně změřitelné, z tohoto důvodu mohou být jednotlivé příspěvky získány z teorie nebo ze simulací.

Naše úvahy nám nyní dovolují přepsat rovnici (5.60) do tvaru

$$k_2 = \kappa \left(\frac{kT}{h} \right) e^{-\Delta G_{\ddagger}^0/RT}, \quad (5.66)$$

nebo do ekvivalentního tvaru, který se často označuje jako *Eyringova rovnice*

$$k_2 = \kappa \left(\frac{kT}{h} \right) e^{-\Delta H_{\ddagger}^0/RT} e^{\Delta S_{\ddagger}^0/R}. \quad (5.67)$$