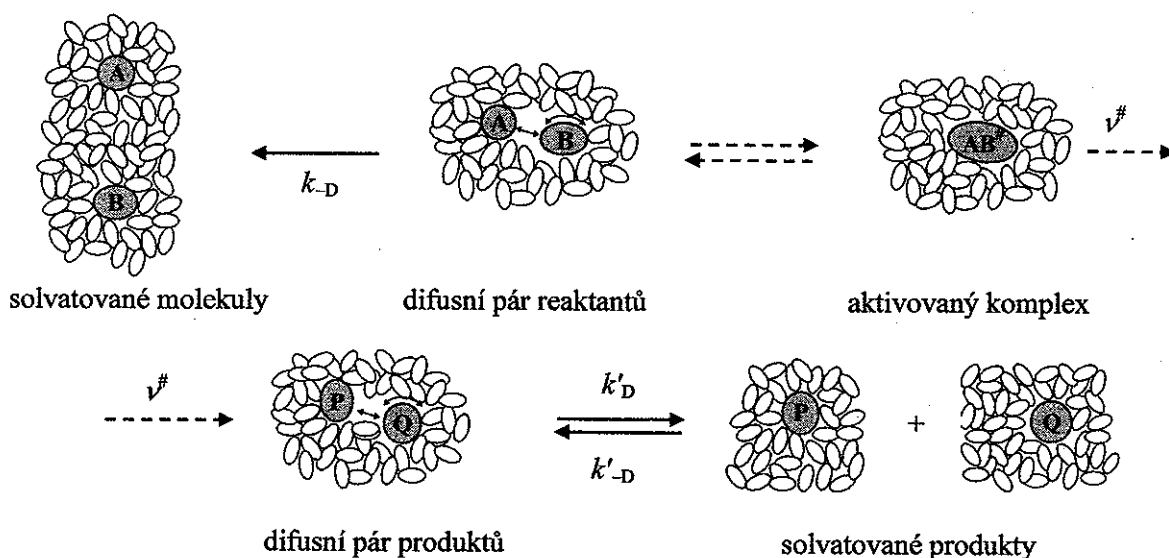


5 ELEMENTÁRNÍ REAKCE V ROZTOCÍCH

- Při elementární chemické reakci v roztoku nejsou **částice reaktantů** volné, jak je tomu při reakci v plynné fázi, nýbrž **solvatované** molekulami rozpouštědla.
- Solvatované částice reaktantů se dostávají do kontaktu **vzájemnou translační difusí**, která se řídí Fickovými zákony. Proto frekvence, s níž se do vzájemného kontaktu dostávají, je podstatně menší než při mezimolekulových srážkách v plynné fázi, jejichž četnost se řídí zákonitostmi vyplývajícími z kinetické teorie plynů.
- Když se však částice reaktantů dostanou do vzájemného kontaktu, nacházejí se v klínce tvořené molekulami rozpouštědla, která prakticky znemožňuje jejich bezprostřední separaci. Částice uzavřené v klínce se pak vzájemně srážejí a současně nezávisle na sobě rotují (rotační difuze) - říkáme, že vytvářejí **difusní pár**. Ten existuje tak dlouho, až se částice buď separují zpět na nezávislé solvatované částice (separace translační difusí), nebo spolu začnou reagovat a přes aktivovaný komplex se přemění na produkty, **obr. 5-1**.
- Doba separace t_{sep} difusního páru kulových částic A a B lze vypočítat ze vztahu:

$$t_{\text{sep}} = (d_{\text{AB}})^2 / 6D_{\text{AB}} \quad (= \text{cca } 10^{-11} \text{ až } 10^{-10} \text{ s})$$

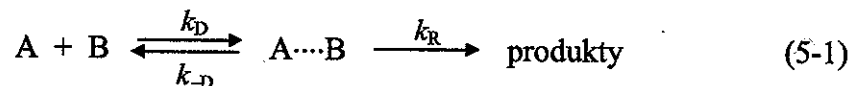
kde d_{AB} je jejich srážkový průměr a D_{AB} difusní koeficient jejich vzájemné difuze ($D_{\text{AB}} = D_{\text{A}} + D_{\text{B}}$). Jelikož doba potřebná na jednu mezimolekulovou srážku je cca 10^{-13} s, uskuteční se v klínce asi 100 až 1000 srážek, než dojde k separaci difusního páru. Tím se vyrovnává deficit frekvence vzájemných přiblížení reagujících částic na kontaktní vzdálenost a zvyšuje se pravděpodobnost jejich vzájemné reakce, a to zvýšenou šancí na dosažení optimální vzájemné stérické orientace reaktantů. Tento, v podstatě mechanický efekt molekul rozpouštědla se nazývá **klecový efekt** (*cage effect*).



Obr. 5-1. Průběh elementární chemické reakce v roztoku

• Při chemické přeměně "uvězněných" reaktantů na produkty, aktivovaný komplex vzniká i zaniká v podmínkách, kdy jsou všechny tranzitní struktury solvatovány rozpouštědlem (reakčním prostředím). Protože tyto solvatační interakce ovlivňují energie tranzitních struktur, může rozpouštědlo tvorbu určitých těchto struktur favorizovat a jiných struktur naopak potlačovat. To se makroskopicky projevuje **vlivy rozpouštědla (reakčního prostředí)** na rychlost chemické reakce, stereochemii jejích produktů a relativní výtěžky jednotlivých možných produktů v případě konkurenčních reakcí.

Průběh elementární reakce v roztoku lze formálně popsat reakčním schématem:



kde k_D , k_{-D} a k_R jsou rychlostní konstanty tvorby difusních párů, separace difusních párů a chemické přeměny difusních párů na produkty ($k_R = v^\ddagger \cdot K^\ddagger$). Na toto schéma aplikujeme aproximaci stacionárního stavu pro difusní páry $A \cdots B$:

$$k_D \cdot [A] \cdot [B] = (k_{-D} + k_R) \cdot [A \cdots B]_{st} \quad \Rightarrow \quad [A \cdots B]_{st} = \frac{k_D \cdot [A] \cdot [B]}{k_{-D} + k_R} \quad (5-2)$$

a pro rychlost elementární reakce v roztoku, $v = k_R \cdot [A \cdots B]_{st}$, získáme obecný vztah:

$$v = \frac{k_R \cdot k_D \cdot [A] \cdot [B]}{k_{-D} + k_R} \quad (5-3)$$

Limitní řešení pro rovnici (5-3)

a) $k_{-D} \ll k_R$; limitní případ, kdy separace difusních párů reaktantů je nesrovnatelně pomalejší než jejich přeměna na produkty:

$$v = \frac{k_R \cdot k_D \cdot [A] \cdot [B]}{k_{-D} + k_R} = k_D \cdot [A] \cdot [B] \quad (5-4)$$

V těchto případech se prakticky každý vzniklý difusní pár reaktantů přemění na produkty. Proto se jedná o **reakce řízené difusí**, neboť o jejich výsledné rychlosti rozhoduje rychlost tvorby difusních párů. Do této kategorie patří většina reakcí s poločasů řádově 10^{-7} až 10^{-4} s; v silně viskózních prostředích však mohou být hodnoty poločasů podstatně vyšší (viz dále).

b) $k_{-D} \gg k_R$; druhý limitní případ, kdy separace difusních párů je nesrovnatelně rychlejší než jejich přeměna na produkty:

$$v = \frac{k_R \cdot k_D \cdot [A] \cdot [B]}{k_{-D} + k_R} = k_R \cdot K_D \cdot [A] \cdot [B] \quad (5-5)$$

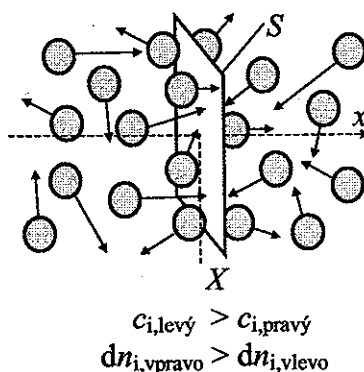
kde $K_D = k_D/k_{-D}$ je **rovnovážná konstanta tvorby** difusních párů. V těchto případech se v reakční směsi rychle ustaví rovnovážná koncentrace difusních párů reaktantů, které se pomalu mění na produkty. Tehdy se jedná o **reakce řízené chemickým dějem**, neboť o jejich výsledné rychlosti rozhoduje rychlost chemické přeměny difusních párů na produkty (nejpomalejší děj). Do této kategorie patří většina chemických reakcí v roztocích, jejichž poločasy jsou od cca 10^{-3} s výše.

5.1 REAKCE ŘÍZENÉ (KONTROLOVANÉ) DIFUSÍ

Rychlost tvorby difusních párů A...B je vlastně rovna frekvenci (vyjádřené v jednotkách mol/s) vzájemných přiblížení difundujících částic A a B na kontaktní vzdálenost d_{AB} v jednotkovém objemu roztoku. Tuto frekvenci lze vypočítat ze zákonů, jimiž se řídí difuze. Tak lze teoreticky odvodit vztah pro rychlostní konstantu difusně kontrolované reakce.

5.1.1 DIFUSE, BROWNŮV POHYB, MIKROBROWNŮV POHYB

V roztoku konají částice rozpuštěné látky (stejně jako molekuly rozpouštědla) neustálý tepelný pohyb, který je co do směru zcela nahodilý - všechny možné směry pohybu částice v následujícím okamžiku jsou stejně pravděpodobné (viz obr. 5-2). Stejně nahodilý je i *Brownův pohyb* koloidní částice. Proto se pro tepelný pohyb částic molekulových rozměrů používá termín *mikrobrownův pohyb*.



Obr. 5-2. Difuze - pohled na molekulové úrovni

Není-li koncentrace rozpuštěných částic ve všech objemových elementech roztoku stejná, pak mikrobrownův pohyb jednotlivých částic (molekulární úroveň) vede k makroskopickému ději - difuzi těchto částic. Uvažujme dva stejně velké sousední objemové elementy roztoku, dV , levý a pravý, oddělené plochou o velikosti S kolmou k ose x (viz obr. 5-2). Nechť koncentrace částic i vlevo od plochy S je větší než vpravo od této plochy:

$c_{i,\text{levý}} > c_{i,\text{pravý}}$. Nepůsobí-li na částice síly dlouhého dosahu, zejména elektrostatické, koná každá z nich na ostatních částicích nezávislý mikrobrownův pohyb. Díky tomu jistá frakce f z částic vyskytujících se původně v levém objemovém elementu přejde za čas dt do pravého objemového elementu a stejně velká frakce f z částic vyskytujících se původně v pravém objemovém elementu přejde za stejný čas dt opačným směrem, do levého objemového elementu. Jelikož koncentrace v levém a pravém elementu dV jsou rozdílné, jsou látková množství částic prošlých plochou S vpravo a vlevo rozdílná:

$$dn_{i,\text{vpravo}} = fc_{i,\text{levý}}dV \quad dn_{i,\text{vlevo}} = fc_{i,\text{pravý}}dV \quad (5-6)$$

$$dn_{i,\text{vpravo}} - dn_{i,\text{vlevo}} = (c_{i,\text{levý}} - c_{i,\text{pravý}})fdV = dn_i \quad (5-7)$$

Formálně tedy během časového intervalu dt projde plochou S dn_i částic ve směru jejich koncentračního spádu a objevuje se fenomén *difusního toku*. Jsou-li koncentrace na obou stranách plochy S shodné, $c_{i,\text{levý}} = c_{i,\text{pravý}}$, je $dn_i = 0$ a k difuzi nedochází, byť její molekulární podstata - mikrobrownův pohyb částic - ani v tomto případě neustává. Odtud vyplývá, že difuse se objevuje v každé soustavě, ve které existují fluktuace v jejím složení, tj. koncentrační gradienty.

Na makroskopické úrovni je tedy difuse uspořádaným tokem částic orientovaným ve směru jejich lokálního koncentračního spádu, kterým jsou odstraňovány rozdíly ve složení jednotlivých oblastí soustavy. Jsou-li tyto rozdíly odstraněny, má každý objemový element soustavy stejné složení a k difuzi v ní nedochází.

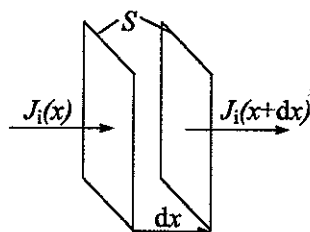
K difuzi dochází i v soustavách obsahujících dispergované koloidní částice konající Brownův pohyb, když se v nich vyskytují koncentrační gradienty těchto částic.

5.1.2 ZÁKONY DIFUSE

Fickovy zákony. Zákony difuse formuloval A. E. Fick (něm. fyziolog, 1829-1901). Jeho první zákon je empirický - formulovaný na základě experimentů, a uvádí v souvislost difusní tok částic s jejich koncentračním gradientem; pro lineární difuzi má tvar:

$$\mathbf{1. Fickův zákon} \quad J_{i,X} = \left(\frac{dn_i}{dt} \right)_X = -D_i \cdot S \cdot \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_X \quad (5-8)$$

Zde $J_{i,X} = (dn_i/dt)_X$ je *difusní tok* částic i v bodě X ve směru jejich koncentračního spádu podél osy x , tj. výsledné látkové množství částic i , dn_i (rovn. 5-7), které za čas dt projde plochou S (viz. obr. 5-2); $(\partial c_i / \partial x)_X$ je *koncentrační gradient* látky i v bodě X , který je v tomto případě záporný - koncentrace klesá v kladném směru osy x , proto je v rovnici (5-8) znaménko minus; D_i je *difusní koeficient* částic i v daném prostředí (základní jednotka SI: m^2s^{-1}).



Obr. 5-3. K odvození 2. Fickova zákona

Na základě svého 1. zákona odvodil A. E. Fick 2. zákon, který popisuje, jak se v určitém objemovém elementu soustavy v důsledku difuze mění koncentrace difundující látky s časem. Mějme objemový element vymezený dvěma plochami o velikosti S a infinitezimální vzdáleností dx (obr. 5-3). Nechť do tohoto elementu levou plochou S vstupují částice i difusním tokem $J_i(x)$ a pravou plochou z něj tyto částice vystupují difusním tokem $J_i(x+dx)$. Časová změna látkového množství částic i v tomto objemovém elementu, $(dn_i/dt)_x$, je pak dána rozdílem těchto difusních toků:

$$\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_x = J_i(x) - J_i(x+dx) \quad (5-9)$$

Pro infinitezimální vzdálenost dx lze difusní tok $J_i(x+dx)$ vyjádřit jako součet difusního toku $J_i(x)$ a jeho gradientu v místě x , $\partial J_i(x)/\partial x$, vynásobeného vzdáleností dx (v podstatě jde o běžný předpoklad infinitezimálního počtu - lineární pokles veličiny na infinitezimálním intervalu dx): $J_i(x+dx) = J_i(x) + \{\partial J_i(x)/\partial x\} \cdot dx$. Po dosazení za $J_i(x+dx)$ do (5-9) pak dostaneme:

$$(dn_i/dt)_x = -\{\partial J_i(x)/\partial x\} \cdot dx = SD_i\{\partial^2 c_i(x)/\partial x^2\} dx \quad (5-10)$$

Derivace byla provedena po dosazení za $J_i(x)$ z rovn. (5-8). Jelikož součin Sdx je roven objemu uvažovaného objemového elementu, pak podíl $dn_i/Sdx = dc_i$. Vydělením rovnice 5-10 součinem Sdx tedy získáme hledanou závislost časové změny koncentrace c_i způsobené difusním tokem částic i :

$$\text{2. Fickův zákon} \quad \left(\frac{dc_i}{dt}\right)_x = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}\right)_x \quad (5-11)$$

Řešením této parciální diferenciální rovnice 2. řádu lze získat vztah pro hodnotu střední kvadratické vzdálenosti, $\langle x^2 \rangle$, do které molekuly i prodifundují za zvolenou dobu t :

$$\langle x^2 \rangle = 2D_i t \quad (5-12)$$

ze kterého lze odhadnout průměrnou dobu t , kterou molekuly potřebují k tomu, aby prodifundovaly v průměru do vzdálenosti $\langle x^2 \rangle^{1/2}$. Typické hodnoty difusních koeficientů molekul jsou řádově $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Pro $D_i = 1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ získáme následující hodnoty t , které

názorně ukazují, že transport molekul difusí je nesmírně rychlý na mikroskopické vzdálenosti, avšak nesmírně pomalý, jedná-li se o vzdálenosti makroskopické.

Tabulka 5.1. Střední doby potřebné k čistě difusnímu transportu molekul s difusním koeficientem $D_i = 1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ na různé mikroskopické a makroskopické vzdálenosti.

difuze na vzdálenost	typický objekt	potřebná doba
3 - 5 nm	buněčná membrána	4,5 - 12,5 μs
30 - 50 nm	makromolekula	0,45 - 1,25 ms
1 - 10 μm	buňka, film kapaliny	0,5 - 50 s
1 mm	kapka	$5 \cdot 10^5 \text{ s} = 5,8 \text{ dní}$
10 cm	kádinka, baňka	$5 \cdot 10^7 \text{ s} = 1,585 \text{ roku}$
1 m		$5 \cdot 10^{11} \text{ s} = 15 855 \text{ let}$

Stokesova - Einsteinova rovnice podává teoretické odvození 1. Fickova zákona a poskytuje vztah mezi difusním koeficientem částic a viskozitním koeficientem prostředí. Podle Einsteina lze na difusní tok látky A ve směru osy x (viz. obr. 5-4) formálně nahlížet jako na:

- ustálený tok částic A pohybujících se průměrnou rychlostí $\langle v \rangle_x$ ve směru osy x ,
- jehož hnací silou je gradient chemického potenciálu ve směru toku (zde osy x):

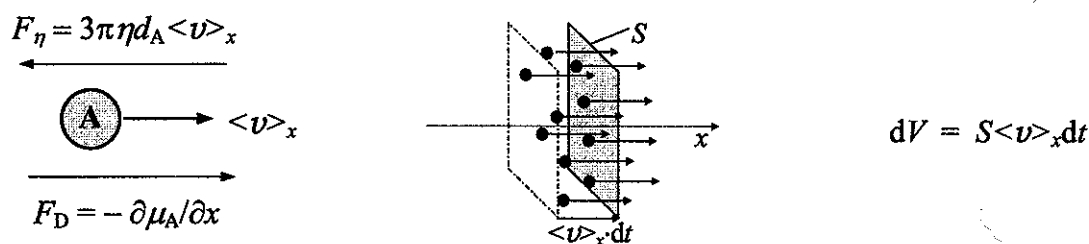
$$F_D = -\partial\mu_A/\partial x \quad (5-13)$$

kde $\mu_A = \mu_A^0 + RT \cdot \ln(c_A \gamma_A) \cong \mu_A^0 + RT \cdot \ln c_A$ ($\gamma_A = 1$ pro neinteragující částice),

- proti kterému působí viskózní odpor prostředí daný Stokesovým zákonem $F_\eta = f_A \langle v \rangle_x$, kde f_A je frikční koeficient částice A.

Pro kulové částice je $f_A = 6\pi\eta r_A = 3\pi\eta d_A$, kde η je viskozitní koeficient prostředí a r_A poloměr a d_A průměr pohybující se kulové částice; tehdy Stokesova rovnice nabývá známý tvar:

$$F_\eta = 6\pi\eta r_A \langle v \rangle_x \quad \text{resp.} \quad F_\eta = 3\pi\eta d_A \langle v \rangle_x \quad (5-14)$$



Obr. 5-4. K odvození Einsteinovy-Stokesovy rovnice

Při ustáleném látkovém toku projdou plochou S za jednotku času ty částice, které se nacházejí v objemovém elementu dV vymezeném plochou S a součinem $\langle v \rangle_x dt$ (obr. 5-4). Je-li c_A koncentrace částic A v elementu dV , je látkové množství prošlých částic, dn_A , rovno součinu $c_A dV$:

$$dn_A = c_A dV = c_A S \langle v \rangle_x dt \quad \text{takže} \quad J_A = \frac{dn_A}{dt} = c_A S \langle v \rangle_x \quad (5-15)$$

Hnačí síla, F_D , toku částic A musí být při ustáleném toku rovna součinu viskózního odporu kladeného prostředím jedné částici, F_η a Avogadrovy konstanty N_A (protože F_D je síla působící na 1 mol částic). Z rovnosti $F_D = N_A F_\eta$ lze vypočítat průměrnou rychlost $\langle v \rangle_x$:

$$-\frac{\partial \mu_A}{\partial x} = -\frac{RT}{c_A} \frac{\partial c_A}{\partial x} = 3\pi N_A \eta d_A \langle v \rangle_x \quad (5-16)$$

$$\langle v \rangle_x = -\frac{RT}{3\pi N_A \eta d_A c_A} \frac{\partial c_A}{\partial x} = -\frac{kT}{3\pi \eta d_A c_A} \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (5-17)$$

kde $k = R/N_A$ je Boltzmanova konstanta.

Po dosazení za $\langle v \rangle_x$ z rovn. (5-17) do (5-15) dostaneme 1. Fickův zákon ve tvaru:

$$J_{A,x} = \left(\frac{dn_A}{dt} \right)_x = -\frac{c_A S k T}{3\pi \eta d_A c_A} \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right)_x = -\frac{kT}{3\pi \eta d_A} S \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right)_x \quad (5-18)$$

ze kterého, na základě porovnání s 1. Fickovým zákonem, vyplývá následující výraz pro difusní koeficient D_A , obecně známý jako Stokesova-Einsteinova rovnice:

$$\text{Stokesova-Einsteinova rovnice} \quad D_A = \frac{kT}{3\pi \eta d_A} = \frac{kT}{f_A} \quad (5-19)$$

kde f_A je frikční koeficient částice A, který je pro kouli roven $3\pi \eta d_A$ (viz. výše).

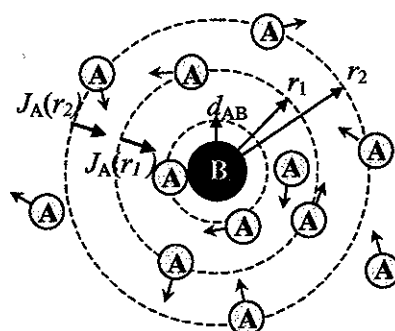
5.1.3 VÝPOČET RYCHLOSTNÍ KONSTANTY k_D

Smoluchowskiho model růstu koloidní částice. K výpočtu rychlosti difusí kontrované elementární reakce byl využit Smoluchowskiho model pro růst koloidní částice B postupným zachycováním k ní přidifundovaných molekul A. V rámci tohoto modelu je centrální částice B považována za "černou díru", v níž mizí všechny částice A, které se k ní přiblíží na kontaktní vzdálenost d_{AB} . Tím je indukován ustálený centro-symetrický difusní tok částic A k částici B, při kterém každou kulovou plochou se středem v částici B projde za čas dt právě tolik částic A, kolik jich za tuto dobu "zmizí" v částici B. Difusní tok částic A plochou $4\pi r^2$ tedy nezávisí na radiální souřadnici r (viz obr. 5-5):

$$J_A(r_1) = J_A(r_2) = \dots J_A(r) = \dots = \text{konst.} = J_A \quad (5-20)$$

Při kulově symetrickém difusním toku částic A ke stojící centrální částici B je:

- koncentrační gradient kladný (!!), neboť difuzní tok směřuje k souřadnici $r = 0$
- a plochou kolmou ke směru toku je povrch koule: $S = 4\pi r^2$.



Obr. 5-5. Smoluchowskiho model růstu koloidní částice.

Proto pro tento případ nabývá 1. Fickův zákon tvar:

$$J_A = \frac{dn_A}{dt} = 4\pi r^2 \cdot D_A \cdot \frac{\partial[A]}{\partial r} \quad (5-21)$$

Takto je rychlost růstu vyjádřena pomocí lokálního koncentračního gradientu částic A v místě r , což je nepraktické. Je-li však postulována nezávislost toku J_A na souřadnici r , lze diferenciální rovnici (5-21) po separaci proměnných integrovat a získat pro J_A nediferenciální algebraický vztah, v němž je jediná nezávisle proměnná - analytická koncentrace částic A, $[A]$:

$$\int_{d_{AB}}^{\infty} \frac{\partial r}{r^2} = \frac{4\pi D_A}{J_A} \int_0^{[A]} \partial[A] \quad \text{integrace:} \quad \left[-\frac{1}{r} \right]_{d_{AB}}^{\infty} = \frac{1}{d_{AB}} = \frac{4\pi D_A}{J_A} [A] \quad (5-22)$$

Získaný vztah: $J_A = 4\pi D_A d_{AB} [A]$, vyjadřuje difuzní tok částic A k jedné stojící částici B. Ve skutečnosti však i koloidní částice B koná Brownův pohyb, který lze charakterizovat jejím difusním koeficientem D_B , takže efektivně jde blízcím se částicím A náhodným způsobem vstříc. O frekvenci kontaktů A s B pak nerozhoduje difusní koeficient D_A , ale **koeficient vzájemné difuze částic A a B**, D_{AB} , který je, v první, dosti přesné aproximaci, roven součtu difusních koeficientů částic A a B. S touto korekcí nabývá Smoluchowskiho rovnice tvar:

$$J_A = 4\pi D_{AB} d_{AB} [A] \quad \text{kde} \quad D_{AB} = D_A + D_B \quad (5-23)$$

V případě růstu koloidní částice je dále nutno respektovat, že s narůstající velikostí koloidní částice se úměrně zvyšuje hodnota d_{AB} a naopak klesá hodnota difusního koeficientu D_B . Centrosymetrická difuze má důležitou roli i v polarografii (viz. elektrochemie).

Adaptace Smoluchowskiho modelu na neiontové reakce řízené difusí. Rozpuštěné částice reaktantu B lze formálně považovat za soubor chaoticky se pohybujících "černých děr", z nichž ke každé centrosymetricky difundují částice A (inverzní model: B difundují k A, je ekvivalentní). Za předpokladu, že tok částic A vyhovuje podmínce stacionárního stavu (5-20), bude průměrná frekvence střetů částic A s jednou částicí B rovna difusnímu toku J_A danému vztahem (5-23). Je-li v soustavě N_B částic B, pak frekvence střetů částic A a B, tj. rychlost konverze částic A i B, $-dn_A/dt = -dn_B/dt$, je rovna N_B -násobku toku J_A :

$$-dn_A/dt = N_B J_A = n_B N_A J_A \quad \Rightarrow \quad v = -d[A]/dt = N_A J_A [B] \quad (5-24)$$

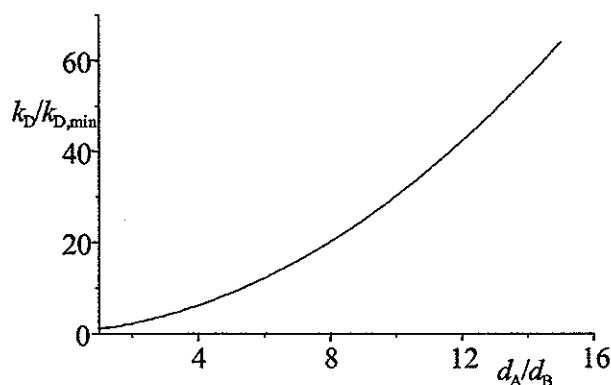
kde N_A je Avogadrova konstanta! Po dosazení za J_A z rovn. (5-10) získáme konečný vztah pro rychlost difusí kontrolované elementární reakce:

$$v = 4\pi N_A D_{AB} d_{AB} [A] [B] = k_D [A] [B] \quad (5-25)$$

kde

$$k_D = 4\pi N_A D_{AB} d_{AB} \quad (5-26)$$

je rychlostní konstanta difusí kontrolované elementární reakce $A + B \rightarrow$ produkty.



Obr. 5-6. Závislost rychlostní konstanty k_D na poměru průměrů reagujících kulových částic d_A/d_B ; $k_{D,\min} = 8RT/3\eta$ je minimální hodnota, kterou k_D nabývá když $d_A = d_B$.

Pro kulové reaktanty lze vztah pro k_D zjednodušit použitím Stokesovy-Einsteinovy rovnice (5-19) k vyjádření koeficient vzájemné difuze $D_{AB} = D_A + D_B$:

$$D_A + D_B = \frac{kT}{3\pi\eta d_A} + \frac{kT}{3\pi\eta d_B} = \frac{kT}{3\pi\eta} \left(\frac{1}{d_A} + \frac{1}{d_B} \right) \quad (5-27)$$

Dosazením z (5-27), spolu se vztahem pro $d_{AB} = (d_A + d_B)/2$, do rovnice (5-26) dostaneme:

$$k_D = \frac{4\pi N_A kT}{3\pi\eta} \left(\frac{1}{d_A} + \frac{1}{d_B} \right) \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right) = \frac{2RT}{3\eta} \frac{(d_A + d_B)^2}{d_A d_B} \quad (5-28)$$

Reagují-li spolu kulové molekuly o stejném průměru, $d_A = d_B$, pak je:

$$k_D = \frac{8RT}{3\eta} = k_{D,\min} \quad (5-29)$$

Jelikož funkce $(d_A + d_B)^2/d_A d_B$ nabývá minima právě pro $d_A = d_B$, je i k_D vypočtená podle rovn. (5-29) minimální; ve všech ostatních případech kdy $d_A \neq d_B$ jsou hodnoty k_D vyšší (viz. obr. 5-6). Hodnoty rychlostních konstant $k_{D,\min}$ vypočtené podle rovnice (5-29) pro různá rozpouštědla jsou uvedeny v Tabulce 5.2.

5.1.4 DIFUSÍ KONTROLOVANÉ REAKCE IONTŮ

Při reakcích iontů působí na částice vedle termodynamické síly, gradientu chemického potenciálu, též elektrostatické síly indukující vzájemnou migraci iontů v lokálních elektrických polích. V tomto případě se hnací síla látkového toku 1 mol difundujících částic, F_D , skládá z příspěvku chemického potenciálu (viz. rovn. 5-13) a N_A -násobku potenciální energie, u , částice A v poli částice B ($u = z_A z_B e^2 / 4\pi\epsilon r$ je rovno práci potřebné k přenesení částice s nábojem $z_A e$ z nekonečna do vzdálenosti r od částice s nábojem $z_B e$), který si označíme U :

$$U = N_A u = \frac{N_A z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (5-30)$$

kde ϵ je absolutní permitivita prostředí (součin permitivity vakua a relativní permitivity, $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$). Pro difuzi ve směru poklesu radiální souřadnice r pak bude platit:

$$F_D = \frac{\partial}{\partial r} (\mu_A + U) = \frac{RT}{c_A} \frac{\partial c_A}{\partial r} + \frac{\partial U}{\partial r} = \frac{RT}{c_A} \left(\frac{\partial c_A}{\partial r} + \frac{c_A}{RT} \frac{\partial U}{\partial r} \right) \quad (5-31)$$

a po dosazení do rovnice $F_D = F_\eta$ získáme pro průměrnou rychlost radiálního látkového toku $\langle v \rangle_r$ pro případ kulových iontů výraz:

$$\langle v \rangle_r = \frac{kT}{3\pi\eta d_A c_A} \left(\frac{\partial c_A}{\partial r} + \frac{c_A}{RT} \frac{\partial U}{\partial r} \right) \quad (5-32)$$

a pro centrosymetrický látkový tok částic A kulovou plochou $S = 4\pi r^2$ k jedné stojící částici B dostaneme vztah (analogie rovn. 5-21):

Tabulka 5.2. Hodnoty rychlostních konstant pro difuzí kontrolované reakce kulových částic o stejném průměru vypočtené podle rovnice $k_{D,\min} = 8RT/3\eta$.

rozpouštědlo	T °C	$\eta^{1)}$ mPas	$k_{D,\min}$ $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	rozpouštědlo	T °C	$\eta^{1)}$ mPas	$k_{D,\min}$ $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
aceton	20	0,304	$2,17 \cdot 10^{10}$	hexan	25	0,2985	$2,21 \cdot 10^{10}$
cyklohexan	25	0,898	$7,36 \cdot 10^9$	methanol	25	0,5445	$1,21 \cdot 10^{10}$
diethylenglykol	25	30	$2,20 \cdot 10^8$	pentan	20	0,235	$2,77 \cdot 10^{10}$
diethylether	20	0,233	$2,33 \cdot 10^{10}$	tetrahydrofuran	25	0,460	$1,44 \cdot 10^{10}$
ethanol	25	1,078	$6,13 \cdot 10^9$	toluen	25	0,5516	$1,20 \cdot 10^{10}$
ethylenglykol	25	15,64	$4,23 \cdot 10^8$	voda	5	1,51	$4,08 \cdot 10^9$
glycerol	20	1490	$4,36 \cdot 10^6$		20	1,0019	$6,49 \cdot 10^9$
	25	954	$6,93 \cdot 10^6$		25	0,8904	$7,42 \cdot 10^9$
	30	629	$1,07 \cdot 10^7$		30	0,7973	$8,43 \cdot 10^9$
	50	142	$5,05 \cdot 10^7$		80	0,3547	$2,21 \cdot 10^{10}$

¹⁾ Hodnoty η převzaty z: Vohlídal J., Julák J., Štulík K. *Chemické a analytické tabulky*; Grada Publishing s.r.o., Praha 1999.

$$J_A = \frac{dn_A}{dt} = 4\pi r^2 D_A \left(\frac{\partial c_A}{\partial r} + \frac{c_A}{RT} \frac{\partial U}{\partial r} \right) \quad (5-33)$$

Diferenciální funkci v závorce lze nahradit exponenciálou, a to proto, že tento výraz je součástí derivace součinu $c_A \cdot \exp(U/RT)$ podle r :

$$\frac{\partial (c_A \cdot e^{U/RT})}{\partial r} = e^{U/RT} \left(\frac{\partial c_A}{\partial r} + \frac{c_A}{RT} \frac{\partial U}{\partial r} \right) \quad (5-34)$$

Dosazením z rovn. (5-34) do (5-33) získáme diferenciální rovnici:

$$J_A = \frac{4\pi r^2 D_A}{e^{U/RT}} \frac{\partial (c_A \cdot e^{U/RT})}{\partial r} \quad (5-35)$$

Opět předpokládáme stacionární tok J_A nezávislý na r a provedeme separaci proměnných:

$$\partial (c_A \cdot e^{U/RT}) = \frac{J_A}{4\pi D_A} \frac{e^{U/RT}}{r^2} \partial r \quad (5-36)$$

Je zřejmé, že pravá strana rovn. (5-36), která je funkcí vzdálenosti r , bude integrována v mezích od d_{AB} , kde je $c_A = 0$ a $e^{U/RT}$ má jistou konečnou hodnotu, takže součin těchto dvou veličin je nulový, do ∞ , kde $c_A = [A]$ a $U = 0$ a tedy $e^{U/RT} = 1$. Odtud vyplývají pro levou stranu této rovnice integrační meze od 0 do $[A]$:

$$\int_0^{[A]} \partial (c_A \cdot e^{U/RT}) = \left[c_A \cdot e^{U/RT} \right]_0^{[A]} = [A] \quad (5-37)$$

Protože U je úměrné $1/r$ (rovn. 5-30), použijeme k integraci pravé strany rovn. (5-36) substituci:

$$\rho = 1/r \quad d\rho = -dr/r^2 \quad (5-38)$$

čímž dostaneme rovnici (kde $a = N_A z_A z_B e^2 / 4\pi\epsilon RT = z_A z_B e^2 / 4\pi\epsilon kT$):

$$\int_{1/d_{AB}}^0 -e^{a\rho} d\rho = -[e^{a\rho}/a]_{1/d_{AB}}^0 = (e^{a/d_{AB}} - 1)/a = (e^\delta - 1)/\delta d_{AB} \quad (5-39)$$

kde $\delta = z_A z_B e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon_i d_{AB} kT$. Integrací rovn. (5-36) tedy dostaneme vztah:

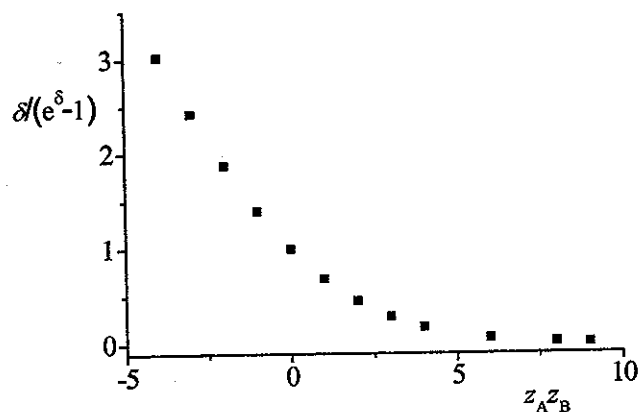
$$[A] = \frac{J_A (e^\delta - 1)}{4\pi D_A \delta} \quad \text{takže} \quad J_A = 4\pi D_A d_{AB} \frac{\delta}{(e^\delta - 1)} \quad (5-40)$$

kde J_A je látkový tok částic A k jedné stojící částici B. V analogii s předcházejícím případem pak pro rychlost a rychlostní konstantu difuzí kontrované reakce kulových iontů, dostaneme následující konečné výrazy:

$$v = 4\pi N_A D_{AB} d_{AB} \frac{\delta}{(e^\delta - 1)} [A][B] = k_D [A][B] \quad (5-41)$$

$$\text{kde} \quad k_D = \frac{2RT}{3\eta} \frac{(d_A + d_B)^2}{d_A d_B} \frac{\delta}{(e^\delta - 1)} \quad (5-42)$$

$$\text{resp.} \quad k_D = \frac{8RT}{3\eta} \frac{\delta}{(e^\delta - 1)} \quad \text{pro } d_A = d_B. \quad (5-43)$$



Obr. 5-7. Vliv Coulombických interakcí na difuzí kontrované reakce iontů ve vodných roztocích při 25 °C pro srážkový průřez 1 nm

Pro typický srážkový průměr $d_{AB} = 1$ nm a teplotu 25 °C (298,15 K) platí pro koeficient δ vztah: $\delta = 56,05 z_A z_B / \epsilon_r$. S jeho pomocí lze snadno odhadnout, že pro reakce ve vodě, jejíž relativní permitivita je vysoká, není vliv elektrostatických interakcí na rychlostní konstantu k_D příliš veliký (viz. obr. 5-7). Avšak pro reakce ve středně a málo polárních rozpouštědlech mohou být hodnoty korekčního členu $\delta/(e^\delta - 1)$ značné (viz. Tabulka 5.3).

Tabulka 5.3. Hodnoty korekčního členu $\delta/(e^\delta - 1)$ pro difusí kontrolované reakce iontů v různých polárních rozpouštědlech pro srážkový průřez 1 nm a teplotu 25 °C.

rozpuštědlo	ϵ_r	$z_A z_B$							
		1	2	4	6	-1	-2	-3	-4
aceton	20,7	0,193	0,0242	$2,14 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-6}$	2,90	5,44	8,13	10,83
ethylenglykol	37,7	0,434	0,160	0,0156	0,00119	1,92	3,13	4,51	5,96
methanol	32,7	0,377	0,115	0,00723	$3,52 \cdot 10^{-4}$	2,09	3,54	5,17	6,86
tetrahydrofuran	7,58	0,00455	$5,59 \cdot 10^{-6}$	$4,23 \cdot 10^{-12}$	$2,40 \cdot 10^{-18}$	7,40	14,8	22,2	29,6
voda	78,54	0,685	0,451	0,174	0,060	1,40	1,88	2,43	3,03

5.2 REAKCE V ROZTOCÍCH ŘÍZENÉ CHEMICKÝM DĚJEM

Teorii aktivovaného komplexu lze aplikovat i na elementární reakce v roztocích; ovšem s tím rozdílem, že je nutno vzít v úvahu vlivy reakčního prostředí (rozpuštědlo a v něm rozpuštěné látky) na jejich průběh:

- nestlačitelnost kapalin - **vliv tlaku na reakční rychlost** je prakticky dán jeho vlivem na rychlostní konstantu reakce;
- **permitivita rozpouštědla** ovlivňuje coulombické interakce mezi ionty a tím i rychlost iontových reakcí v roztocích;
- **iontová síla prostředí** rovněž ovlivňuje coulombické interakce mezi ionty a tím i rychlost iontových reakcí v roztocích;
- **rozdíly solvatačních energií reaktantů a aktivovaného komplexu** ovlivňují kinetiku neiontových reakcí v roztocích;
- **reakční prostředí ovlivňuje distribuci reakčních produktů bočných reakcí**, a to tím, že některé z možných směrů preferuje a jiné naopak potlačuje.

5.2.1 VLIV TLAKU NA ELEMENTÁRNÍ REAKCE V ROZTOCÍCH

Vyjádříme-li rychlostní konstantu elementární reakce v rámci teorie aktivovaného komplexu: $k = (kT/h) \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$, pak jedinou tlakově závislou veličinou v tomto výrazu je aktivační Gibbsovy energie ΔG^\ddagger . Derivace ΔG podle tlaku při konstantní teplotě

je podle známého termodynamického vztahu rovna změně objemu ΔV . Tu v tomto případě nazýváme **aktivační objem** a označujeme ΔV^\ddagger , neboť se jedná o změnu objemu soustavy doprovázející tvorbu 1 mol částic aktivovaného komplexu z odpovídajících stechiometrických množství reaktantů:

$$\partial(\Delta G^\ddagger)/\partial p = \Delta V^\ddagger \quad (5-44)$$

Abychom účelně využili vztah (5-44), je vhodné analyzovat závislost $\ln k$ na tlaku, pro kterou s pomocí této rovnice dostaneme následující diferenciální výraz:

$$\frac{\partial(\ln k)}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\ln \frac{kT}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) = -\frac{1}{RT} \frac{\partial(\Delta G^\ddagger)}{\partial p} = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (5-45)$$

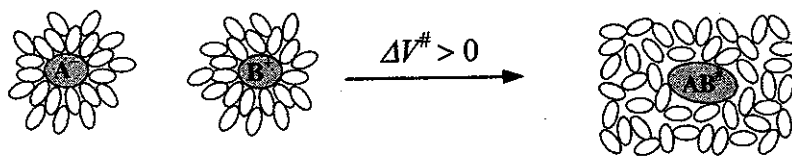
Integrací této rovnice za předpokladu, že ΔV^\ddagger nezávisí na tlaku, dostaneme konečnou rovnici:

$$\ln \frac{k}{k^0} = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} (p - p_0) \quad (5-46)$$

kde k_0 je rychlostní konstanta při tlaku p_0 , za který se obvykle volí standardní tlak 101 325 Pa. Z této rovnice je zřejmé, že:

- když $\Delta V^\ddagger > 0$, např. při disociaci molekuly: $AB \rightarrow (A\dots B)^\ddagger \rightarrow A + B$, rychlostní konstanta k bude s klesat s rostoucím tlakem, neboť jeho nárůst působí proti tvorbě aktivovaného komplexu;
- když $\Delta V^\ddagger < 0$, např. při slučování dvou částic: $A + B \rightarrow (A\dots B)^\ddagger \rightarrow AB$, rychlostní konstanta k se bude s rostoucím tlakem zvyšovat, neboť jeho nárůst působí ve prospěch tvorby aktivovaného komplexu.

Vliv tlaku na rychlostní konstantu dle rovnice (5-46) se uplatňuje i při reakcích v plynné fázi a obecně není příliš velký - výrazněji se projevuje až při tlakových změnách řádově 10 až 100 MPa. Při reakcích v roztocích však k této závislosti často rozhodujícím způsobem přispívají změny v solvatačních obalech reaktantů. V tomto případě se ΔV^\ddagger skládá z příspěvků reaktantů, ΔV_r^\ddagger , a solvatačních obalů, ΔV_s^\ddagger : $\Delta V^\ddagger = \Delta V_r^\ddagger + \Delta V_s^\ddagger$. Solvatační příspěvek ΔV_s^\ddagger bývá o řád vyšší než příspěvek reaktantů, neboť se jedná o příspěvek podstatně většího počtu částic. Uplatňuje se zejména při iontových reakcích, kdy elektrostatické pole iontů indukuje vznik uspořádanějších, a tedy kompaktnějších, asociátů molekul rozpouštědla v okolí iontů.



Obr. 5-8. K výkladu elektrostricke; tvorba nenabitého aktivovaného komplexu z kationtu a aniontu vedoucí k méně uspořádanému solvátovému obalu, případ, kdy $\Delta V^\ddagger > 0$.

Reaguje-li anion s kationtem, je náboj aktivovaného komplexu buď nulový (pro $-z_A = z_B$), nebo přinejmenším menší, než náboj libovolného z reaktantů. V důsledku toho se sníží uspořádanost a kompaktnost solvátového obalu a výsledný $\Delta V^\ddagger > 0$. Naopak, při reakci souhlasně nabitých iontů se objemový element zaujímaný uspořádaným solvátovým obalem zvětší a výsledný $\Delta V^\ddagger < 0$. Tento jev, jehož podstatou je vliv iontů a z nich vzniklého aktivovaného komplexu na uspořádanost solvátového obalu, se nazývá **elektrostrikce** (viz. obr. 5-8).

5.2.2. VLIV COULOMBICKÝCH INTERAKCÍ REAKTANTŮ

Je-li elementární reakce iontů kontrolovaná chemickým dějem (přeměnou difusního páru na reaktanty), ovlivňují coulombické interakce iontů nejen tvorbu a stabilitu difusních párů, ale také jejich přeměnu na aktivovaný komplex. Tyto interakce přispívají k aktivační Gibbsově energii reakce, ΔG^\ddagger , která je v tomto případě složena ze tří příspěvků: příspěvku nenabitých reaktantů ΔG_r^\ddagger , příspěvku coulombických interakcí reaktantů ΔG_c^\ddagger a příspěvku solvátového obalu (reakčního prostředí) ΔG_s^\ddagger . Příspěvky reaktantů a reakčního prostředí (viz. následující kapitola) můžeme sloučit do jednoho členu ΔG_0^\ddagger :

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_r^\ddagger + \Delta G_s^\ddagger + \Delta G_c^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \Delta G_c^\ddagger \quad (5-47)$$

Dosazením z rovn. (5-47) do vztahu pro rychlostní konstantu k pak získáme vztah vhodný pro analýzu vlivu elektrostatických interakcí reagujících iontů na rychlostní konstantu jejich elementární reakce:

$$\ln k = \ln \frac{kT}{h} - \frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT} - \frac{\Delta G_c^\ddagger}{RT} = \ln k_0 - \frac{\Delta G_c^\ddagger}{RT} \quad (5-48)$$

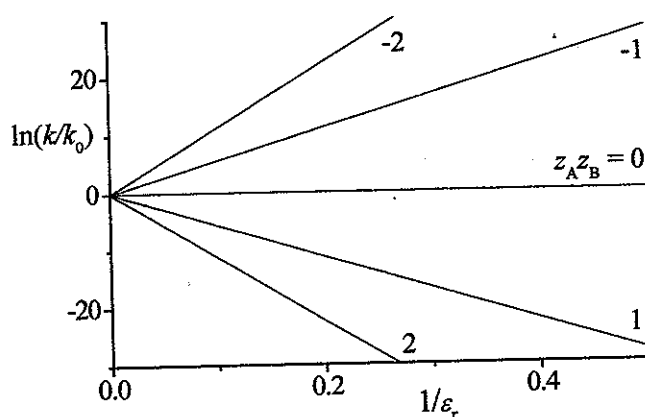
Příspěvek ΔG_c^\ddagger je molární veličina; je roven N_A -násobku práce potřebné k přenesení částice A s nábojem $z_A e$ z nekonečna do vzdálenosti d_{AB} od částice reaktantu B s nábojem $z_B e$ (viz též rovn. 5-30), kde d_{AB} je vzdálenost částic A a B v aktivovaném komplexu.

$$\Delta G_c^\ddagger = \frac{N_A z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d_{AB}} \quad (5-49)$$

Dosazením z rovn. (5-49) do (5-48) získáme konečný vztah pro závislost rychlostní konstanty na relativní permitivitě prostředí ϵ_r . Všimněte si, že formálně je pravá strana rovnice (5-50) rovna parametru δ figurujícímu v rovn. (5-40) pro difusí kontrolované reakce iontů, což není překvapující, neboť v obou případech se jedná o efekt elektrostatických interakcí.

$$\ln \frac{k}{k_0} = - \frac{N_A z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d_{AB} RT} = - \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{AB} kT} \frac{1}{\epsilon_r} \quad (5-50)$$

Pro srážkový průměr $d_{AB} = 1$ nm a teplotu 25 °C platí že $\ln(k/k_0) = 56,05 z_A z_B / \varepsilon_r$. Závislosti $\ln(k/k_0)$ na $1/\varepsilon_r$ pro různé hodnoty součinu $z_A z_B$ jsou ukázány v obr. 5-9. Pro velká ε_r , tj. pro $1/\varepsilon_r \rightarrow 0$, limituje $\ln(k/k_0)$ k nule, tj. $k = k_0$. Tehdy jsou, v souladu s Coulombovým zákonem, elektrostatické síly působící mezi ionty prakticky eliminovány. Extrapolací experimentální závislosti $\ln(k/k_0)$ na $1/\varepsilon_r$ k hodnotě $1/\varepsilon_r = 0$ lze tedy získat hodnotu rychlostní konstanty k_0 .



Obr. 5-9. Vliv relativní permitivity prostředí, ε_r , na rychlostní konstantu elementární reakce iontů v roztocích podle rovn. (5-50) pro $d_{AB} = 1$ nm a teplotu 25 °C.

Elektrostatický příspěvek k aktivační entropii, tj. coulombický příspěvek ke stérickému faktoru reakce, lze zjistit z elektrostatického příspěvku $\Delta G_c^\#$. Ten je sumou entalpického a entropického členu: $\Delta G_c^\# = \Delta H_c^\# - T\Delta S_c^\#$. Příspěvek $\Delta S_c^\#$ je tedy roven parciální derivaci $\Delta G_c^\#$ podle teploty při konstantním tlaku: $\Delta S_c^\# = -\partial(\Delta G_c^\#)/\partial T$. V rovnici pro $\Delta G_c^\#$ (5-49) je jedinou teplotně závislou veličinou relativní permitivita prostředí ε_r (teplotní závislost d_{AB} lze zanedbat), takže lze psát: $\Delta G_c^\# = C/\varepsilon_r$ kde $C = N_A z_A z_B e^2 / 4\pi \varepsilon_0 d_{AB}$. Potom:

$$\Delta S_c^\# = -\frac{\partial(\Delta G_c^\#)}{\partial T} = -C \frac{\partial(1/\varepsilon_r)}{\partial T} = \frac{C \partial \varepsilon_r}{\varepsilon_r^2 \partial T} = \frac{C}{\varepsilon_r} \frac{\partial(\ln \varepsilon_r)}{\partial T} = \Delta G_c^\# \frac{\partial(\ln \varepsilon_r)}{\partial T} \quad (5-51)$$

Pro $d_{AB} = 1$ nm je $C = 1,389 \cdot 10^5 z_A z_B$; pro iontové reakce ve vodě při 25 °C je $\varepsilon_r = 78,54$ a hodnota $\partial \varepsilon_r / \partial T = -0,36 \text{ K}^{-1}$. Dosazením těchto hodnot do vztahu (5-51) dostaneme: $\Delta S_c^\# = -8,108 z_A z_B \text{ (JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ a pro změnu elektrostatického příspěvku ke stérickému faktoru při změně hodnoty součinu $z_A z_B$ o jednotku získáme relativně nízkou hodnotu: $\exp(\Delta S_c^\# / R) = e^{0,975} = 2,65$. Pro reakce menších iontů, např. pro $d_{AB} = 0,25$ nm, je $\Delta S_c^\#$ čtyřnásobná a změna stérického faktoru činí asi 50-tinásobek: $\exp(\Delta S_c^\# / R) = e^{3,90} = 49$.

5.2.3 SPECIFICKÉ VLIVY REAKČNÍHO PROSTŘEDÍ

Při odvozování vztahu pro rychlostní konstantu v rámci teorie aktivovaného komplexu jsme se dopustili menší nepřesnosti: do rovnice pro reakční rychlost $v = (kT/h)[X^\#]$

jsme za rovnovážnou koncentraci $[X^\ddagger]$ dosadili vztah: $[X^\ddagger] = K^\ddagger [A][B]$, který předpokládá jednotkové aktivní koeficienty. Při exaktnějším postupu však musíme vzít aktivní koeficienty v úvahu, neboť o rovnováze rozhodují aktivity částic, nikoli jejich koncentrace. Potom:

$$[X^\ddagger] = K^\ddagger [A][B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_\ddagger} \quad \text{a tedy} \quad v = (kT/h) K^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_\ddagger} [A][B] \quad (5-52)$$

a pro rychlostní konstantu elementární reakce získáme přesnější vztah:

$$k = \frac{kT}{h} K^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_\ddagger} = k^* \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_\ddagger} \quad (5-53)$$

kde k^* je ideální rychlostní konstanta pro jednotkové aktivní koeficienty. Specifické vlivy reakčního prostředí pak lze interpretovat jako jeho vlivy na aktivní koeficienty reaktantů a aktivovaného komplexu.

Vliv iontové síly - primární solný efekt. Již koncem 19. století bylo známo, že iontová síla reakčního prostředí, $I = \sum c_i z_i^2$, kterou lze regulovat např. volbou koncentrace indiferentního elektrolytu, má prokazatelný vliv na rychlostní konstantu elementární reakce iontů. Tento efekt byl pojmenován *primární iontový efekt* a v rámci teorie aktivovaného komplexu ho lze vysvětlit jako vliv I na aktivní koeficienty figurující v rovnici (5-53). Pro zředěné roztoky lze aktivní koeficient iontu vyjádřit *Debyeovým-Hückelovým* limitním vztahem:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad (5-54)$$

kde A je konstanta (pro vodu při 25 °C je $A \cong 0,5 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2}$). Z tohoto vztahu dosadíme do zlogaritmované rovnice (5-53): $\log k = \log k^* + \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma_\ddagger$, přičemž vezmeme v úvahu, že nábojové číslo aktivovaného komplexu, $z_\ddagger = z_A + z_B$:

$$\log k = \log k^* - A[z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2] \sqrt{I} = \log k^* + 2Az_A z_B \sqrt{I} \quad (5-55)$$

Ideální závislosti podle rovnice (5-55) pro reakce iontů ve vodě při 25 °C jsou ukázány v **obr. 5-10**. Pro koncentrovanější roztoky musíme pro aktivní koeficienty γ_i použít složitější vztahy:

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad \text{resp.} \quad \log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + \beta_i I \quad (5-56)$$

kde a je poloměr iontu a B parametr rovnice (pro ionty o poloměru 0,3 - 0,5 nm bývá součin $Ba \approx 1$) a β_i je další, v podstatě empirický parametr. I pro tyto případy lze získat

rozumný kvantitativní vztah pro vyhodnocení primárního iontového efektu, zejména pro $Ba \approx 1$:

$$\log k = \log k^* + \frac{2Az_Az_B\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \Delta\beta I \quad (5-57)$$

kde $= \beta_A + \beta_B - \beta_{\#}$. Zatímco vztah odvozený na základě *Debyeova-Hückelova* limitního i rozšířeného vztahu předpokládá pro reakci iontu s nenabitou částicí nezávislost rychlostní konstanty na iontové síle prostředí, vztah s koeficientem $\Delta\beta$ tuto závislost zhruba vystihuje. Tak je respektována skutečnost, že ionty elektrostaticky interagují i s nenabitými molekulami, neboť je svým elektrickým polem polarizují. Protože tyto interakce, nezávisle na znaménku náboje iontu, jsou vždy přitažlivé, takže obecně napomáhají tvorbě aktivovaného komplexu, musí být v těchto případech $\Delta\beta$ záporné.

Fyzikálně-chemický výklad vlivů permitivity a iontové síly reaçního prostředí. Reagující ionty na sebe působí buď přitažlivými nebo odpuzivými silami (atrakce resp. repulze), které buď podporují (když $z_Az_B < 0$), nebo naopak znesnadňují (když $z_Az_B > 0$) tvorbu aktivovaného komplexu. Nacházejí-li se však ionty v prostředí silně polárních molekul rozpouštědla (vysoké hodnoty ϵ_r), jsou jejich elektrická pole zeslabena interakcemi s polárními molekulami rozpouštědla, takže vzájemné elektrostatické interakce reagujících iontů jsou významně zeslabeny. To vysvětluje formální *vliv relativní permitivity* na rychlostní konstantu k podle rovnice (5-50). Analogicky, jsou-li v reaçním prostředí přítomny ionty indiferentního elektrolytu, jsou elektrická pole iontů - reaktantů částečně vysycena interakcemi s ionty indiferentního elektrolytu a jejich vzájemné interakce jsou proto zeslabeny. To vysvětluje vliv *iontové síly* reaçního prostředí na rychlostní konstantu elementární reakce, k , podle rovnice (5-55) resp. (5-57).

Vliv solvatačních efektů při reakcích elektroneutrálních částic. I tento problém řešíme na základě rovnice (5-53), do níž musíme dosadit vztahy pro **aktivitní koeficienty neelektrolytů**, které nejsou obecně příliš známé. Stejně jako v případě roztoků elektrolytů, i v případě neelektrolytů musí aktivitní koeficienty musí vystihovat odchylky chování reálných roztoků od roztoků ideálních.

Ideální roztok vzniká z mísených komponent beze změny celkového objemu soustavy a s nulovým směšovací teplem, $\Delta H_{\text{mix}} = 0$, tedy atermálně. Hnací silou mísení je tedy směšovací entropie, ΔS_{mix}^* (hvězdička označuje ideální roztok). Vznikne-li ideální roztok smísením n_1 mol rozpouštědla s n_2 mol rozpouštěné látky, je směšovací entropie (extenzivní veličina) tohoto procesu dána vztahem:

$$\Delta S_{\text{mix}}^* = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (5-58)$$

a molární směšovací entropie vztahem:

$$\Delta S^{\text{M}*} = \Delta S_{\text{mix}}^*/(n_1 + n_2) = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (5-59)$$

kde x_1 a x_2 jsou molární zlomky rozpouštědla (1) a rozpouštěné látky (2). Jelikož při vzniku ideálního roztoku je $\Delta H^{\text{M}} = 0$, je molární Gibbsova energie tohoto procesu, $\Delta G^{\text{M}*}$, dána pouze příspěvkem entropického členu:

$$\Delta G^{M*} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = x_1 g_{1*} + x_2 g_{2*} \quad \text{ideální roztoky} \quad (5-60)$$

kde $g_{i*} = RT \ln x_i$ je parciální molární Gibbsova energie složky i v ideálním roztoku: $g_{i*} = \partial(\Delta G^{M*})/\partial x_i$. Rovnice (5-60) tedy zároveň vyjadřuje i aditivitu parciálních molárních Gibbsových energií složek roztoku. Tato aditivita platí i pro reálné roztoky, ovšem s tím rozdílem, že pro ně je parciální molární Gibbsova energie dána vztahem obsahujícím místo molárního zlomku aktivitu příslušné složky: $g_i = RT \ln a_i = RT \ln(x_i \gamma_i)$. Pro reálný roztok tedy bude platit:

$$\begin{aligned} \Delta G^M &= x_1 \Delta G_1 + x_2 \Delta G_2 = RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) = \\ &= RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) = \Delta G^{M*} + \Delta G^E \end{aligned} \quad (5-61)$$

kde $\Delta G^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$ je dodatková molární směšovací Gibbsova energie, která je aditivní funkcí logaritmů aktivitních koeficientů složek roztoku.

- Je-li mísení ideální, tj. atermální ($\Delta H^M = 0$), je $\Delta G^M = \Delta G^{M*}$ (viz. 5-60) a $\Delta G^E = 0$;
- je-li mísení neideální, je $\Delta H^M \neq 0$ a také $\Delta G^E \neq 0$.

Jelikož $\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M$, přičemž entropický příspěvek $T\Delta S^M = \Delta G^{M*}$, je zřejmé, že ΔG^E je v podstatě rovno směšovací entalpii ΔH^M .

$$\Delta G^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) = \Delta H^M \quad (5-62)$$

Pro směšovací entalpii nepolárních látek, ΔH^M , odvodil Hildebrand vztah:

$$\Delta H^M = V\phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (5-63)$$

kde $V = x_1 V_1 + x_2 V_2$ je objem jednoho molu roztoku (V_1 a V_2 jsou parciální molární objemy rozpouštědla a rozpuštěné látky) a ϕ_1 a ϕ_2 jsou objemové frakce složek roztoku. δ_1 a δ_2 jsou (Hildebrandovy) parametry rozpustnosti složek roztoku, definované jako odmocnina podílu kohezí energie, E_{coh} , kterou lze ztotožnit s výparnou entalpií složky při aktuální teplotě, ΔH_{vyp} , a molárního objemu složky V_i :

$$\delta_i = (E_{\text{coh},i}/V_i)^{1/2} = (\Delta H_{\text{vyp},i}/V_i)^{1/2} \quad (5-64)$$

Po dosazení z (5-63) do (5-62) dostaneme:

$$RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) = V\phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (5-65)$$

Uvažujme nyní zředěný roztok látky 2 v rozpouštědle 1. Tehdy bude $\phi_1 \rightarrow 1$ a také $\gamma_1 \rightarrow 1$; takže $x_1 \ln \gamma_1 \rightarrow 0$, takže levá strana rovnice (5-65) se zredukuje na výraz $RTx_2 \ln \gamma_2$ a její pravá strana na výraz $V\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2$. Jelikož $\phi_2 \cong x_2 V_2/V$, získáme rovnici:

$$x_2 RT \ln \gamma_2 \cong x_2 V_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (5-66)$$

a odtud pro aktivitní koeficient rozpuštěné látky vztah:

$$\ln \gamma_2 \cong V_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT = V_2 \delta_{12}^2 / RT \quad (5-67)$$

kde V_2 je molární objem rozpuštěné látky a $\delta_{12}^2 = (\delta_1 - \delta_2)^2$ je člen, který především rozhoduje o intenzitě solvatačních interakcí. Pro látku se stejným parametrem rozpustnosti jako má rozpouštědlo, tj. pro $\delta_1 = \delta_2$, je $\delta_{12} = 0$, takže $\gamma_2 = 1$; tehdy bude $\Delta G^E = 0$ a roztok se bude chovat ideálně, a to jak z hlediska aktivitních koeficientů, tak z hlediska termodynamických kritérií vedoucích k rovn. (5-61). Všimněte si, že pravá strana rovnice (5-67) je formálně stavovou rovnicí ideálního plynu, protože δ_{12} má rozměr tlaku; jedná se vlastně o jakousi diferenci kohezních tlaků rozpuštěné látky a rozpouštědla. Dále si všimněte toho, že $\delta_{12} \geq 0$, takže podle rovnice (5-67) je $\gamma_2 \geq 1$ ve všech případech!

Rovnici vystihující vliv solvatačních efektů odvodíme již velmi jednoduše, pouhým dosazením za $\ln \gamma_i$ do zlogaritmované rovnice (5-53):

$$\ln k = \ln k^* + \ln \gamma_A + \ln \gamma_B - \ln \gamma_{\#} = \ln k^* + \frac{1}{RT} (V_A \delta_{AS}^2 + V_B \delta_{BS}^2 - V_{\#} \delta_{\#S}^2) \quad (5-68)$$

kde index s se vztahuje k rozpouštědлу a indexy A , B a $\#$ k reaktantům a aktivovanému komplexu.

Z rovnice (5-68) vyplývá, že pro reakci bude příznivé, když rozpouštědlo bude velmi dobře, prakticky ideálně, solvatovat aktivovaný komplex, $V_{\#} \delta_{\#S}^2 \rightarrow 0$, a zároveň špatně solvatovat reaktanty. Bude-li ale rozpouštědlo dobře solvatovat reaktanty ale špatně solvatovat aktivovaný komplex, poběží v něm táž reakce hůře. Tak např. reakce, při níž z nepolárních reaktantů vzniká středně polární aktivovaný komplex, bude ve středně polárním rozpouštědle probíhat rychleji než v rozpouštědle nepolárním. Odtud vyplývá, že z vlivu rozpouštědel na rychlostní konstantu studované reakce lze získat kvalitativní informace o struktuře jejího aktivovaného komplexu.

Při podobných kvalitativních analýzách je však nutno vzít v úvahu nejen polaritu rozpouštědla, ale i jeho polarizovatelnost, schopnost vytvářet vodíkové vazby apod. Pro tyto účely lze využít parametry rozpustnosti separované na příspěvky disperzních sil (nepolárních interakcí), polárních interakcí a vodíkových vazeb dostupné ve speciálnějších publikacích (např.: Brandrup J., Immergut J.H. *Polymer Handbook*, Interscience, New York, 1975 (1. vydání); VanKrevelen D., *Properties of Polymers; Their Estimation and Correlation with Chemical Structure*, Elsevier, Amsterdam 1977). Parametry rozpustnosti se používají i k odhadům mísitelnosti kapalin a rozpustnosti pevných látek, včetně polymerů, v různých rozpouštědlech. Platí pravidlo, že dobře mísitelné (vzájemně rozpustné) jsou takové dvojice látek, jejichž parametry rozpustnosti δ se neliší o více než o cca $5 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$.