

## 4 TEORIE ELEMENTÁRNÍCH REAKCÍ

Teorie elementárních chemických reakcí se odvíjí od **dvou základních experimentálních poznatků**, důkladně prověřených již v druhé polovině 19. století:

- rychlost elementárních reakcí je přímo úměrná součinu koncentrací zúčastněných reaktantů, např.:  $v = k \cdot [A] \cdot [B]$  (nutná, nikoli však postačující, podmínka pro to, aby daná reakce mohla být považována za elementární reakci - tzv. van't Hoffovo kritérium; J. H. van't Hoff, 1852 - 1911, niz.);
- závislost rychlostní konstanty na reakční teplotě uspokojivě popisuje empirická rovnice:  
 $k = A \cdot \exp(-B/T)$ , kterou v roce 1889 interpretoval S. A. Arrhenius (1859 - 1927, švéd.) vztahem:

$$k = A \cdot \exp(-E_A/RT)$$

kde  $E_A$  je aktivační energie\* dané chemické reakce a  $A$  tzv. předexponenciální faktor. Tento, do dnes používaný vztah je všeobecně známý jako **Arrheniova rovnice**.

První skutečnou teorií elementárních reakcí je však až **srážková teorie** založená na kinetické teorii plynů, která poskytuje vztahy pro výpočty rychlostních konstant bimolekulárních a trimolekulárních reakcí z hmotností a rozměrů částic, na jejichž reakci nemá vliv jejich vzájemná orientace při srážce. Dalším vývojovým stupněm je **teorie aktivovaného komplexu**, která navíc umožňuje výpočty rychlostních konstant respektující sterické vlivy při srážkách a při respektování specifických faktorů ji lze dobře aplikovat i na reakce v kondenzovaných skupenstvích a v mezifázích. Tato teorie je dnes nejvíce používána k interpretaci experimentálních dat a predikcím v rámci chemické kinetiky. Ani jedna z těchto teorií však neumožňuje výpočty aktivačních energií (Gibbsových energií, entalpií apod.) elementárních reakcí ze struktury reaktantů. Ty lze provést pouze metodami **kvantové chemie**. Rychlostní rovnice elementárních reakcí, ovšem bez vztahu ke složení reagujících molekul, lze odvodit též formálním postupem pomocí matematické **teorie pravděpodobností**.

### 4.1 KINETICKÁ TEORIE PLYNŮ

Kinetická teorie plynů byla vypracována v letech 1860 až 1890 a nejvíce se o ni zasloužili R. J. E. Clausius (1822 - 1888, něm.), J. C. Maxwell (1831 - 1879, brit.) a L. Boltzman (1844 - 1906, rak.). Teorie vychází z předpokladů, že:

---

\* Praktická zkušenost ukazuje, že mnohé reakce, které by z termodynamického hlediska měly probíhat samovolně (jejich  $\Delta G_r$  resp.  $\Delta F_r$  jsou záporné) po pouhém smísení vhodných reaktantů neprobíhají. Vysvětlení spočívá v tom, že tepelná energie reaktantů (která je úměrná součinu  $RT$ ) nepostačuje k překonání energetické bariéry oddělující reaktanty od produktů. Výška této bariéry je rovna aktivační energii dané reakce  $E_A$ .

- molekuly plynu se pohybují zcela chaoticky, tj. izotropně - žádný směr jejich pohybu není preferován, neboť jinak by plyn musel samovolně proudit preferovaným směrem;
- teplota a tlak plynu jsou vnějším projevem chaotického translačního pohybu jeho molekul,
  - teplota je mírou střední kinetické energií jejich translačního pohybu,
  - tlak je roven síle, kterou narážející molekuly působí na jednotkovou plochu stěny nádoby, v níž je plyn uzavřen.

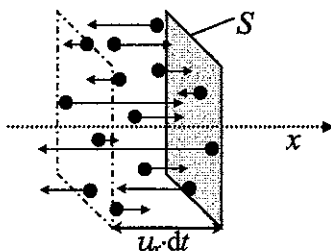
#### 4.1.1 TLAK A ENERGIE IDEÁLNÍHO PLYNU

Uvažujme ideální plyn ve stavu termodynamické rovnováhy (tj. bez vnitřních tlakových a teplotních gradientů), jehož molekuly dokonale pružně narážejí na stěnu o ploše  $S$  orientovanou kolmo k ose  $x$  (obr. 4-1). Pro bilanci účinků nárazů molekul jsou v tomto případě relevantní pouze  $x$ -ové složky jejich rychlostí,  $u_x$ , které nabývají rozmanité záporné i kladné hodnoty (pohyb od plochy  $a$  k ploše  $S$ ) z intervalu od  $-\infty$  do  $\infty$  (viz obr. 4-1). Rychlost  $u_x$  je tedy náhodně proměnnou veličinou, jíž přísluší jistá distribuční funkce  $f(u_x)$ , která udává relativní četnosti (frakce) molekul majících  $x$ -ovou složku rychlosti v intervalu od  $u_x$  do  $u_x + du_x$ : hodnota součinu  $f(u_x)du_x$  udává pravděpodobnost, že náhodně vybraná molekula plynu má  $x$ -ovou složku rychlosti v intervalu od  $u_x$  do  $u_x + du_x$ . Vynásobíme-li tento součin celkovým počtem všech molekul,  $N$ , dostaneme počet molekul o  $x$ -ové složce rychlosti z intervalu od  $u_x$  do  $u_x + du_x$ :

$$dN(u_x) = Nf(u_x)du_x \quad (4-1)$$

Tento počet nezapisujeme jednoduše symbolem  $N(u_x)$ , nýbrž jako diferenciál,  $dN(u_x)$ , protože jeho hodnota závisí na volbě diferenciálního intervalu  $du_x$ . Vydělíme-li tento počet celkovým objemem plynu,  $V$ , dostaneme početní (nikoliv molární!) koncentraci částic o  $x$ -ové složce rychlosti od  $u_x$  do  $u_x + du_x$  v daném plynu, kterou si označíme  $dC(u_x)$ :

$$dC(u_x) = dN(u_x)/V = Nf(u_x)du_x/V \quad (4-2)$$



**Obr. 4.1.** K odvození vztahu pro tlak plynu; na stěnu  $S$  narazí během časového intervalu  $dt$  ty molekuly o  $x$ -ové složce rychlosti z intervalu od  $u_x$  do  $u_x + du_x$ , které se nacházejí v objemovém elementu (hranolu)  $dV$  o základně  $S$  a výšce  $u_x dt$ ;  $dV = Su_x dt$ .

Nyní provedeme bilanci silového působení frakce molekul o  $x$ -ové složce rychlosti od  $u_x$  do  $u_x + du_x$  na stěnu  $S$ . Ze všech takových molekul, během časového intervalu  $dt$  narazí na stěnu  $S$  pouze ty, které se nacházejí v objemovém elementu  $dV$  o základně  $S$  a výšce  $u_x dt$  (viz. obr. 4.1):  $dV = Su_x dt$ . Jejich počet,  $dN(u_x)_S$ , je roven součinu početní koncentrace těchto molekul v soustavě,  $dC(u_x)$ , a objemového elementu  $dV$ :

$$dN(u_x)_S = dC(u_x)dV = (NS/V)u_x f(u_x)du_x dt \quad (4-3)$$

Každá z těchto molekul se po dokonale pružném nárazu na stěnu  $S$  bude pohybovat stejnou rychlostí  $u_x$ , ale opačným směrem. Hybnost každé molekuly se tedy během intervalu  $dt$  změní o  $2mu_x$ , kde  $m$  je hmotnost molekuly. Protože časová změna hybnosti je rovna síle  $F$  ( $F = ma = mdu_x/dt = d(mu_x)/dt$ ) a síla působící na jednotku plochy je rovna tlaku, je úhrnná časová změna hybnosti všech uvažovaných  $dN(u_x)_S$  molekul, které narazily na stěnu, dělená velikostí plochy této stěny  $S$ , rovna tlakovému příspěvku  $p_{ux}$  těchto molekul k celkovému tlaku, jímž plyn působí na plochu  $S$ .

$$p_{ux} = \frac{d(mu_x)dN(u_x)_S}{Sdt} = \frac{2mu_x N}{V} u_x f(u_x)du_x = \frac{2mN}{V} u_x^2 f(u_x)du_x \quad (4-4)$$

Celkový tlak  $p$ , kterým plyn působí na stěnu  $S$  získáme sečtením tlakových příspěvků  $p_{ux}$  všech rychlostních frakcí molekul, které během časového intervalu  $dt$  narazí na plochu  $S$ , tj. integrací  $p_{ux}$  v mezích pro  $u_x$  od 0 do  $\infty$  (molekuly s  $u_x$  od  $-\infty$  do 0 se pohybují směrem od plochy  $S$ , takže k tlaku plynu na tuto plochu nepřispívají).

$$p = \int_0^{\infty} p_{ux} du_x = \frac{2mN}{V} \int_0^{\infty} u_x^2 f(u_x) du_x \quad (4-5)$$

Kdybychom integrovali přes celý definiční interval distribuční funkce  $f(u_x)$ , tj. od  $-\infty$  do  $\infty$ , byl by integrál na pravé straně rovnice (4-5) roven kvadratickému průměru rychlostí (aritmickému průměru kvadrátu rychlostí) molekul,  $\langle u_x^2 \rangle$ . Integrál však zahrnuje pouze polovinu definičního oboru  $f(u_x)$ , kladné hodnoty  $u_x$ . Protože však pohyb molekul plynu je izotropní, musí být průběh funkce  $f(u_x)$  v oboru záporných hodnot  $u_x$  zrcadlovým obrazem jejího průběhu v oboru kladných hodnot  $u_x$ . Proto musí platit, že

$$\int_0^{\infty} u_x^2 f(u_x) du_x = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} u_x^2 f(u_x) du_x = \frac{\langle u_x^2 \rangle}{2} \quad (4-6)$$

a dosazením do rovnice (4-6) dostaneme pro tlak plynu  $p$  vztah:

$$p = mN\langle u_x^2 \rangle / V \quad (4-7)$$

Mezi celkovou rychlostí molekuly,  $u$ , a jejími na sebe kolmými složkami  $u_x$ ,  $u_y$  a  $u_z$  musí platit vztah:  $u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$ . Z podmínky izotropnosti pohybu molekul plynu vyplývá, že kvadratické průměry jednotlivých složek jejich rychlostí musejí být shodné. Proto musí platit, že:

$$\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle = \langle u^2 \rangle / 3 \quad \text{a tedy:} \quad p = mN\langle u^2 \rangle / 3V \quad (4-8)$$

Kinetická energie jedné molekuly plynu pohybující se rychlostí  $u$  je rovna  $mu^2/2$ . Plyn se ale skládá z mnoha molekul, které se pohybují různými rychlostmi  $u$ . Průměrná kinetická energie jedné jeho molekuly je proto rovna  $m\langle u^2 \rangle / 2$  a celková kinetická energie všech jeho molekul je dána vztahem:

$$E_k = Nm\langle u^2 \rangle / 2, \quad (4-9)$$

jehož dosazením do rovnice (4-8) dostaneme výraz:  $3pV = 2E_k$ . Do tohoto vztahu můžeme dosadit ze stavové rovnice ideálního plynu:  $pV = nRT = NkT$ , kde  $k$  je Boltzmanova konstanta, čímž dostaneme:

$$E_k = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}NkT \quad (4-10)$$

Kombinací vztahů (4-9) a (4-10) dostaneme výraz pro střední kvadratickou rychlost molekuly ideálního plynu:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{M}, \quad (4-11)$$

kde  $M$  je molární hmotnost plynu. Z rovnice (4-11) vyplývá výraz, který kvantitativně popisuje vztah mezi teplotou plynu  $T$  a kvadratickým průměrem rychlostí jeho molekul  $\langle u^2 \rangle$ :

$$T = \frac{m\langle u^2 \rangle}{3k} = \frac{M\langle u^2 \rangle}{3R} \quad (4-12)$$

#### 4.1.2 EKVIPARTIČNÍ PRINCIP

Z rovnice (4-10) vyplývá důležitý poznatek. Vydělíme-li  $E_k$  celkovým počtem molekul,  $N$ , dostaneme kinetickou průměrnou energii jedné molekuly plynu:

$$\varepsilon_k = E_k/N = \frac{3}{2}kT \quad (4-13)$$

Jelikož translace molekuly ve směrech os  $x$ ,  $y$  a  $z$  jsou na sobě nezávislé, musí být kinetická energie molekuly  $a_k$  rozdělena rovnoměrně mezi jednotlivé složky její translace (*translační stupně volnosti*), takže na každou složku translace připadá energie  $(1/2)kT$ . Tento poznatek, je známý jako **ekvipartiční princip** (princip rovnoměrného rozdělení energie; partiční od angl. *partition* - rozdělování).

Ekvipartiční princip lze zobecnit na další pohyby molekul (rotace a vibrace) následujícím způsobem. Skládá-li se molekula z  $N$  atomů, potřebujeme k popisu okamžitého umístění všech jejích atomů v prostoru znát celkem  $3N$  souřadnic. Tento počet se nazývá **počet stupňů volnosti molekuly**. Stupně volnosti molekuly můžeme rozdělit na **3 translační** stupně volnosti, příslušející pohybu těžiště molekuly, **3 nebo 2 rotační** stupně volnosti, příslušející rotaci molekuly jako celku (3 pro nelineární, ale pouze 2 pro lineární molekuly, protože jejich rotací kolem osy procházející vazbami se nemění poloha jejích atomů; obdobně, atomy nemají žádný rotační stupeň volnosti, neboť rotací se jejich poloha nemění) a  $3N - 6$  (resp.  $3N - 5$ ) **vibračních** stupňů volnosti. **Zobecněný ekvipartiční princip** pak říká, že:

*energie molekuly spojená s daným typem pohybu (translace, rotace, vibrace) je v ideálním případě rovnoměrně rozdělena mezi odpovídající stupně volnosti, přičemž střední hodnota každého elementárního příspěvku k celkové energii je rovna  $(1/2)kT$ .*

Translace a rotace celé molekuly jsou nevázané pohyby, kterým přísluší pouze kinetická energie; proto každému translačnímu i každému rotačnímu stupni volnosti přísluší v průměru energie  $\frac{1}{2}kT$ . Vibrace, k nimž patří i vnitřní rotace kolem jednoduchých vazeb, jsou vázané pohyby, kterým přísluší nejen kinetická, ale i potenciální energie. Na každý vibrační stupeň volnosti proto připadá příspěvek  $\frac{1}{2}kT$  za kinetickou energii a stejný příspěvek  $\frac{1}{2}kT$  za potenciální energii, tj. celkový příspěvek  $kT$ .

Ekvipartiční princip lze využít k odhadům ideálních molárních vnitřních energií, entalpií a tepelných kapacit plynů. Molární vnitřní energie  $U$  monoatomického ideálního plynu je rovna úhrnu kinetické energie jeho atomů, tj.  $U = (\frac{3}{2})RT$ , jeho molární entalpie  $H = U + pV = U + RT = (\frac{5}{2})RT$  a jeho tepelné kapacity jsou:  $C_V = \partial U / \partial T = (\frac{3}{2})R$  a  $C_p = \partial H / \partial T = (\frac{5}{2})R$ . Ideálně se chovajícím biatomickému plynu, jehož molekuly jsou vždy lineární, přísluší 3 translační, 2 rotační stupně volnosti, z nichž každý přispívá energií  $(\frac{1}{2})RT$ , a 1 vibrační stupeň volnosti, jehož příspěvek je  $RT$ . Jeho ideální termodynamické charakteristiky tedy budou:  $U = (\frac{7}{2})RT$ ,  $H = (\frac{9}{2})RT$ ,  $C_V = (\frac{7}{2})R$  a  $C_p = (\frac{9}{2})R$ . **Takto vypočtené hodnoty jsou systematicky významně vyšší, než odpovídající hodnoty experimentální.**

I pro plyny jako je vodík nebo dusík jsou naměřené tepelné kapacity významně nižší a odpovídají přibližně hodnotám vypočteným bez energetických příspěvků vibračních stupňů volnosti. To indikuje, že ekvipartiční princip nelze aplikovat především na vibrační stupně volnosti. Princip je totiž odvozen na základě představ klasické fyziky a nebere v úvahu změny vibračních stavů nejsou spojitě, nýbrž skokové. Kvantá energie potřebná k vibračním přechodům jsou totiž tak velká, že energie vyměňovaná při většině molekulových srážek nestačí ke změnám vibračních stavů molekul. Molekuly se tedy chovají tak, jako by tyto vibrační stupně volnosti měly "zamrzlé". Teprve při hodně vysokých teplotách se experimentální tepelné kapacity zvolna přibližují k hodnotám vypočteným pomocí ekvipartičního principu. Při nízkých teplotách se naopak projevuje další snížení tepelných kapacit kvůli postupnému "zamrzávání" přechodů mezi rotačními stavy.

### 4.1.3 ROVNOVÁŽNÉ ROZDĚLENÍ RYCHLOSTÍ MOLEKUL PLYNU

Klíčovým bodem odvození rovnovážného rozložení rychlostí molekul plynu je vzájemná nezávislost složek  $u_x$ ,  $u_y$  a  $u_z$  jejího vektoru rychlosti  $u$ . Platí-li tato podmínka, pak pravděpodobnost  $F(u)$ , že molekula má celkovou rychlost  $u$  o složkách  $u_x$ ,  $u_y$  a  $u_z$  je rovna součinu pravděpodobností výskytu těchto složek:

$$F(u) = f(u_x)f(u_y)f(u_z) \quad (4-14)$$

Zároveň pro absolutní hodnotu  $u$  vektoru rychlosti  $u$  platí, že  $u = \sqrt{(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)}$ , odkud pro parciální derivaci  $u$  podle  $u_x$  dostaneme:

$$\frac{\partial u}{\partial u_x} = \frac{1}{2}(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)^{-1/2} \cdot (2u_x) = \frac{u_x}{u} \quad (4-15)$$

Analogicky získáme vztahy pro parciální derivace  $u$  podle  $u_y$  a  $u_z$ :

$$\frac{\partial u}{\partial u_y} = \frac{u_y}{u} \quad \text{a} \quad \frac{\partial u}{\partial u_z} = \frac{u_z}{u} \quad (4-16)$$

Další řešení je jen matematickou záležitostí (Maxwell J. C., *Phil. Mag.* 1860, 19, 13). Ze zlogaritmované rovnice (4-14):  $\ln F(u) = \ln f(u_x) + \ln f(u_y) + \ln f(u_z)$  dostaneme pro  $\ln f(u_x)$ :

$$\ln f(u_x) = \ln F(u) - \ln f(u_y) - \ln f(u_z) \quad (4-17)$$

Budeme-li derivovat tuto rovnici podle  $u_x$ , budou derivace posledních dvou členů nulové, protože  $u_y$  ani  $u_z$ , a tedy ani jejich distribuční funkce  $f(u_y)$  a  $f(u_z)$ , nezávisí na  $u_x$ ! Derivací  $\ln f(u_x)$  podle  $u_x$  dostaneme následující rovnost:

$$\frac{d \ln f(u_x)}{du_x} = \frac{d \ln F(u)}{du} \frac{\partial u}{\partial u_x} = \frac{d \ln F(u)}{du} \frac{u_x}{u} \quad (4-18)$$

a z ní po algebraické úpravě vztah:

$$\frac{d \ln f(u_x)}{u_x \cdot du_x} = \frac{d \ln F(u)}{u \cdot du} \quad (4-19)$$

Stejným způsobem dostaneme analogické vztahy pro  $u_y$  a  $u_z$ , takže platí:

$$\frac{d \ln F(u)}{u \cdot du} = \frac{d \ln f(u_x)}{u_x \cdot du_x} = \frac{d \ln f(u_y)}{u_y \cdot du_y} = \frac{d \ln f(u_z)}{u_z \cdot du_z} = -2\alpha \quad (4-20)$$

kde  $\alpha$  je konstanta, kterou budeme zjišťovat a faktor -2 je zaveden pro usnadnění integrace. Uvedené výrazy musí být rovny konstantě z následujícího důvodu: (i) protože každá z dílčích funkcí  $\ln f(u_i)$  je funkcí jediné proměnné,  $u_i$ , ( $i = x, y, z$ ), může být výraz  $d \ln f(u_i)/u_i du_i$  buď funkcí téže proměnné  $u_i$ , nebo konstantou; (ii) má-li být podmínka (4-20) splněna pro různé vektory  $\mathbf{u}$ , a tedy pro různé kombinace  $u_x$ ,  $u_y$  a  $u_z$ , musí být uvedený výraz konstantou. Tuto konstantu je přehlednost dalších výpočtů vhodné položit rovnu hodnotě  $-2\alpha$ .

Z rovností (4-20) vyplývají jednoduché diferenciální rovnice jednak pro  $\ln F(\mathbf{u})$  (4-21) a jednak pro  $\ln f(u_i)$  ( $i = x, y, z$ ) (4-22):

$$d \ln F(\mathbf{u}) = -2\alpha \cdot \mathbf{u} \cdot d\mathbf{u} \quad (4-21)$$

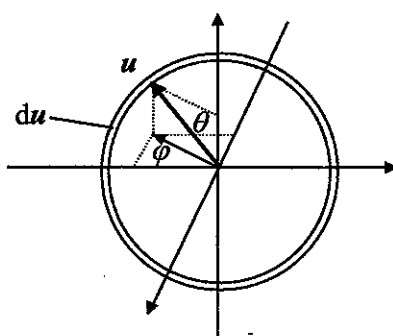
$$d \ln f(u_i) = -2\alpha \cdot u_i \cdot du_i \quad (4-22)$$

které mají řešení:  $\ln F(\mathbf{u}) = \ln A_u + \alpha \mathbf{u}^2$ , resp.  $\ln f(u_i) = \ln A_i + \alpha u_i^2$ , kde  $\ln A_u$  resp  $\ln A_i$  jsou integrační konstanty. Odlogaritmováním dostaneme pro  $F(\mathbf{u})$  a  $f(u_i)$  vztahy:

$$F(\mathbf{u}) = A_u \exp(-\alpha \mathbf{u}^2) \quad (4-23)$$

$$f(u_i) = A_i \cdot \exp(-\alpha u_i^2) \quad (4-24)$$

které jsou oba distribučními funkcemi Gaussova typu. Dále lze v řešení postupovat tak, že dokončíme řešení (vyjádření konstant  $A_i$  a  $\alpha$  jako funkce hmotnosti molekul a teploty plynu) pro  $f(u_i)$ , z dílčích funkcí  $f(u_i)$  složíme distribuční funkci  $F(\mathbf{u})$  a tu, integrací přes všechny možné směry vektoru  $\mathbf{u}$ , převedeme na distribuční funkci jeho absolutních hodnot,  $f(u)$ . Snazší však je provést nejprve integraci obecné funkce  $f(u)$  přes možné směry vektoru  $\mathbf{u}$  a teprve pak vyjádřit konstanty  $A_u$  a  $\alpha$  jako funkce hmotnosti molekul a teploty plynu.



Obr. 4.2 K výpočtu distribuce absolutních hodnot rychlostí,  $f(u)$ , z distribuce vektoru rychlosti  $F(\mathbf{u})$ .

Frakci částic, které mají absolutní hodnotu rychlosti rovnu  $u$ , tj.  $f(u)$ , získáme integrací frakcí částic s vektorovou rychlostí  $\mathbf{u}$ ,  $F(\mathbf{u})$ , přes všechny možné směry. Tuto integraci je výhodné provést v polárních souřadnicích (obr. 4.2). Protože žádný ze směrů není preferován, všechny jsou stejně pravděpodobné, je hodnota  $F(\mathbf{u})$  nezávislá na úhlech  $\varphi$  a  $\theta$  a tento

integrál je roven  $F(u)$ -násobku objemu mezikoulí vymezeného povrchy o poloměru  $u$  a  $u + du$ , tj.:

$$f(u) = F(u) \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} u^2 \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = 4\pi u^2 F(u) \quad (4-25)$$

Dosazením ze (4-23) do (4-25) dostaneme obecný výraz pro distribuční funkci  $f(u)$ :

$$f(u) = 4\pi u^2 A_u \exp(-\alpha u^2) \quad (4-26)$$

Hodnoty konstant  $A_u$  a  $\alpha$  určíme z normalizační podmínky pro  $f(u)$

$$\int_0^{\infty} f(u) du = 1 \quad \text{tj.:} \quad 4\pi A_u \int_0^{\infty} u^2 \exp(-\alpha u^2) du = 1 \quad (4-27)$$

(integrujeme od 0 do  $\infty$ , protože absolutní hodnoty  $u$  jsou jen v tomto intervalu) a z podmínky vyplývající z rovnice (4-11):  $\langle u^2 \rangle = 3kT/m$ :

$$\langle u^2 \rangle = \int_0^{\infty} u^2 f(u) du = 4\pi A_u \int_0^{\infty} u^4 \exp(-\alpha u^2) du = \frac{3kT}{m} \quad (4-28)$$

Integrál z rovnice (4-27) je roven  $(\pi/16\alpha^3)^{1/2}$ , takže ze (4-27) dostaneme rovnici:

$$4\pi A_u (\pi/16\alpha^3)^{1/2} = A_u (\pi/\alpha)^{3/2} = 1 \quad \text{takže:} \quad A_u = (\alpha/\pi)^{3/2} \quad (4-29)$$

a integrál z rovnice (4-28) je roven  $(3/8)(\pi/\alpha^5)^{1/2}$ , takže ze (4-28) dostaneme rovnici:

$$4\pi A_u (3/8)(\pi/\alpha^5)^{1/2} = (3A_u/2)(\pi^3/\alpha^5)^{1/2} = 3kT/m \quad (4-30)$$

Dosazením za  $A_u$  ze (4-29) dostaneme rovnici pro  $\alpha$ , jejímž řešením je:

$$\alpha = m/2kT \quad \text{a tedy} \quad A_u = (m/2\pi kT)^{3/2} \quad (4-31)$$

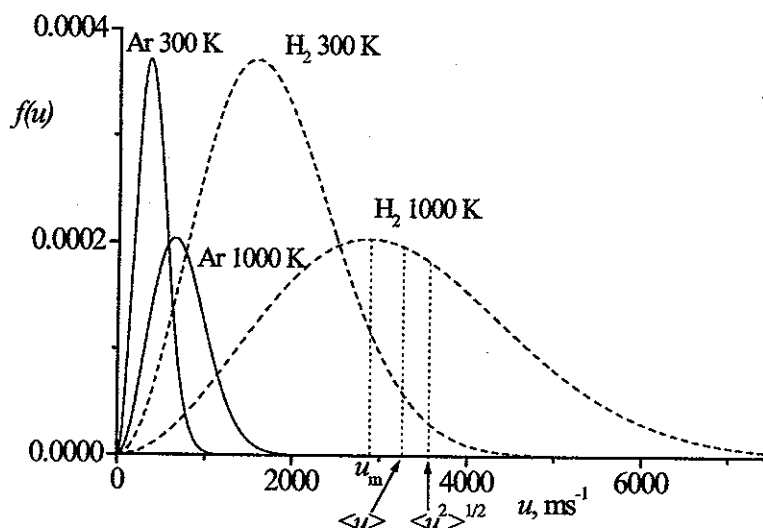
Distribuční funkce absolutních rychlostí molekul plynu má tedy tvar:

$$f(u) = 4\pi u^2 (m/2\pi kT)^{3/2} \exp(-mu^2/2kT) \quad (4-32)$$

Distribuční funkci vektorových rychlostí,  $F(u)$ , získáme z  $f(u)$  jejím vydělením faktorem  $4\pi u^2$  (viz, rovnice 4-25) a použitím substituce  $u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$  v exponentu. Průběh distribuční funkce absolutních rychlostí molekul kyslíku (tj. závislost  $f(u)$  na  $u$ ) vypočtený podle rovnice (4-32) je spolu s hodnotami průměrných rychlostí znázorněn v **obr. 4.3**.



**Průměrná rychlost molekuly plynu,  $\langle u \rangle$ ,** je veličina, kterou budeme potřebovat pro výpočet rychlostní konstanty v rámci srážkové teorie elementárních chemických reakcí. Hodnotu  $\langle u \rangle$  vypočteme podle vztahu pro výpočet středních hodnot z distribučních funkcí:



**Obr. 4.3.** Rozdělení rychlostí atomů argonu a molekul vodíku při teplotách 300 K a 1000 K vypočtená podle rovnice (4-32); pro vodík při 1000 K jsou vyznačeny hodnoty nejpravděpodobnější rychlosti  $u_m$ , střední rychlosti  $\langle u \rangle$  a střední kvadratické rychlosti  $\langle u^2 \rangle^{1/2}$ .

$$\langle u \rangle = \int_0^{\infty} u f(u) du = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} u^3 \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) du = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (4-33)$$

protože integrál z  $u^3 \exp(-cu^2) du$  v uvedených mezích je roven  $1/2c^2$ . Jak vidíme, tato rychlost je o něco nižší, než střední kvadratická rychlost  $\langle u^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{(3kT/m)}$ ; viz. obr. 4.3.

**Nejpravděpodobnější rychlost molekuly,  $u_m$ ,** je ta rychlost, při které distribuční funkce  $f(u)$  nabývá své maximální hodnoty (viz. obr. 4.3). Při této rychlosti tedy musí platit, že  $df(u)/du = 0$ . Po provedení příslušné derivace (pozor, jedná se o derivaci součinu!) a úpravě získaného výrazu dostaneme vztah:

$$u_m = (2kT/m)^{1/2} \quad (4-34)$$

#### 4.1.4 ROVNOVÁŽNÉ ROZDĚLENÍ ENERGIÍ MOLEKUL PLYNU

**Trojrozměrné rozdělení energií.** Z rozdělení absolutních rychlostí molekul plynu můžeme snadno odvodit rozdělení jejich translačních energií  $\varepsilon = mu^2/2$ , a to z podmínky,



že frakce molekul o rychlostech z intervalu od  $u$  do  $u + du$ , tj.  $f(u)du$ , musí být rovna frakci molekul o translační energii z intervalu od  $\varepsilon$  do  $\varepsilon + d\varepsilon$ , tj.  $f(\varepsilon)d\varepsilon$ :

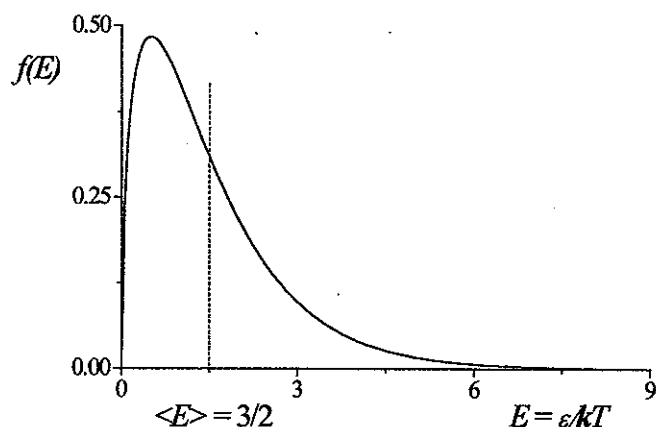
$$f(u)du = f(\varepsilon)d\varepsilon \quad \text{kde: } \varepsilon = mu^2/2 \quad \text{a} \quad d\varepsilon = mudu \quad (4-35)$$

Odtud vyplývá, že:

$$f(\varepsilon) = f(u) \frac{du}{d\varepsilon} = \frac{f(u)}{mu} = \left( \frac{1}{2m\varepsilon} \right)^{1/2} f(u) \quad (4-36)$$

Dosazením za  $f(u)$  z rovnice (4-32) do tohoto vztahu a následným dosazením za  $u = (2\varepsilon/m)^{1/2}$  a úpravou získaného výrazu dostaneme distribuční funkci translačních rychlostí molekul plynu ve tvaru:

$$f(\varepsilon) = 2\pi\varepsilon^{1/2} \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \exp(-\varepsilon/kT) = \frac{2}{kT\pi^{1/2}} \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^{1/2} \exp(-\varepsilon/kT) \quad (4-37)$$



Obr. 4.4. Zobecněná distribuční funkce translační energií molekul plynu

Z rovnice (4-37) vyplývá, že, na rozdíl od rozdělení rychlostí, rozdělení translačních energií molekul nezávisí na jejich hmotnosti; je pouze funkcí teploty plynu, resp. podílu translační energie molekuly a teploty plynu  $\varepsilon/T$ . Proto lze funkci  $f(\varepsilon)$  převést na obecnou funkci bezrozměrného parametru  $E = \varepsilon/kT$ , který je v podstatě relativní energií molekuly vztahenou na referentní energii  $kT$  odpovídající energii dvou translačních stupňů volnosti. Transformace se provede pomocí podmínky:

$$f(E)dE = f(\varepsilon)d\varepsilon \quad \text{kde: } E = \varepsilon/kT \quad \text{a} \quad dE = d\varepsilon/kT \quad (4-38)$$

takže:

$$f(E) = \frac{2}{\pi^{1/2}} E^{1/2} \exp(-E) \quad (4-39)$$

Průběh zobecněné distribuční funkce translačních energií molekul plynu ukazuje **obr. 4.4**.

## 4.2 SRÁŽKOVÁ TEORIE ELEMENTÁRNÍCH REAKCÍ

Úkolem teorie elementárních chemických reakcí je odvození vztahů pro jejich rychlostní konstanty z molekulárních parametrů částic reaktantů.

Srážková teorie elementárních chemických reakcí vychází z poznatků kinetické teorie plynů, takže platí pro reakce probíhající v plynném skupenství. Tato teorie je postavena na následujících třech předpokladech:

### 1. SRÁŽKOVÁ PODMÍNKA:

**reagující částice se musí dostat do vzájemného kontaktu: MUSÍ SE SRAZIT.**

Z této podmínky vyplývá, že rychlost bimolekulární elementární reakce:  $A + B \rightarrow$  produkty bude přímo úměrná průměrnému počtu srážek molekul A s molekulami B, které se za jednotku času uskuteční v jednotce objemu reakční směsi. Tuto veličinu, nazývanou *frekvence srážek v jednotkovém objemu reakční směsi*, označujeme symbolem  $Z_{AB}$ , a je možno ji odvodit z rozdělení rychlostí molekul, resp. z průměrných hodnot rychlostí molekul,  $\langle v \rangle$ .

### 2. ENERGETICKÁ PODMÍNKA:

**energie této srážky,  $E_{sr}$  musí být vyšší než hodnota aktivační energie  $E_A$ .**

Tato podmínka znamená, že z celkového počtu srážek  $Z_{AB}$  mohou být produktivní pouze ty, které vyhovují podmínce  $E_{sr} > E_A$ . *Frakci energeticky účinných srážek*, kterou si označíme symbolem  $\phi(E_A)$ , můžeme zjistit z distribuční funkce translačních energií molekul.

### 3. STÉRICKÁ PODMÍNKA:

**během srážky musí být částice vzájemně orientovány tak, aby mohla proběhnout příslušná chemická přeměna.**

Tato podmínka znamená, že z celkového počtu srážek  $Z_{AB}$  mohou být produktivní pouze ty, které se uskuteční při vhodné orientaci částic reaktantů. *Frakci stéricky účinných srážek*, tzv. *stérický faktor reakce*, bývá zvykem označovat symbolem  $p_s$ . Vztah pro tuto veličinu srážková teorie neposkytuje; existenci stérického faktoru pouze vysvětluje rozdíly mezi vypočtenými a experimentálními hodnotami rychlostních konstant.

Z výše uvedených podmínek vyplývá pro rychlost elementární reakce  $A + B \rightarrow$  produkty následující obecný vztah:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{Z_{AB}}{N_A} \varphi(E_A) p_s = z_{AB} \varphi(E_A) p_s \quad (4-40)$$

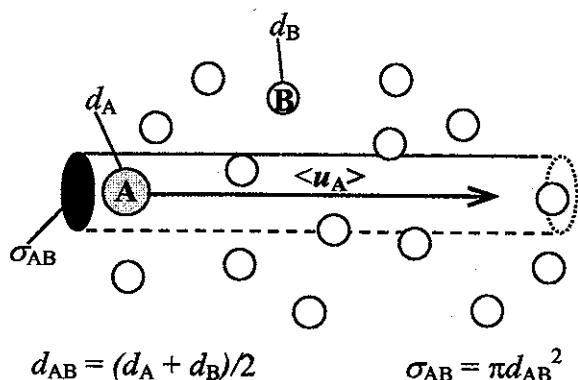
kde  $z_{AB}$  je látkové množství srážek molekul A a B uskutečněných za jednotku času v jednotce objemu reakční směsi a  $N_A$  je Avogadrova konstanta.

#### 4.1.1 FREKVENCE SRÁŽEK V JEDNOTKOVÉM OBJEMU REAKČNÍ SMĚSI, $Z_{AB}$

Při odvozování vztahu pro veličinu  $Z_{AB}$  musíme opustit bodový model molekul plynu a přiřadit jim určitý objem. Nejjednodušším možným modelem mezimolekulové srážky je pak ráz pružných koulí o průměrech  $d_A$  a  $d_B$ , které na sebe nepůsobí žádnými silami, dokud se jejich středy k sobě nepřiblíží na vzdálenost rovnou *srážkovému průměru*  $d_{AB}$ :

$$d_{AB} = (d_A + d_B)/2 \quad (4-41)$$

**Srážky jedné molekuly A se stojícími molekulami B.** Představme si molekulu A pohybující se stálou průměrnou rychlostí  $\langle u_A \rangle$  v prostředí stojících (nepohyblivých), nahodile rozmístěných molekul B (obr. 4.5). Reálná dráha molekuly A (dráha její osy) bude v takovém případě lomená: bude tvořená úsečkami, odpovídajícími přímočarému pohybu molekuly mezi dvěma srážkami, spojenými pod nahodilými úhly v bodech odpovídajících místům srážek. Jelikož nás nezajímá směr pohybu molekuly, nýbrž pouze frekvence jejich srážek, můžeme tyto dílčí úsečky poskládat tak, aby tvořily přímku. Molekula A, pohybující se podél této přímky, se pak srazí se všemi molekulami B, jejichž středy se nacházejí ve vzdálenosti od 0 do  $d_{AB}$  od této přímky, tj. molekulami B, jejichž středy se nacházejí ve válci o průměru  $d_{AB}$ .



Obr. 4.5. Model k výpočtu frekvence srážek v jednotkovém objemu.

Za čas  $dt$  urazí molekula A dráhu  $\langle u_A \rangle dt$  a srazí se se všemi molekulami nacházejícími se v objemovém elementu  $dV$  rovném válci o základně  $\sigma_{AB}$  a výšce rovné této dráze  $\langle u_A \rangle dt$ , viz. obr. 4.5:

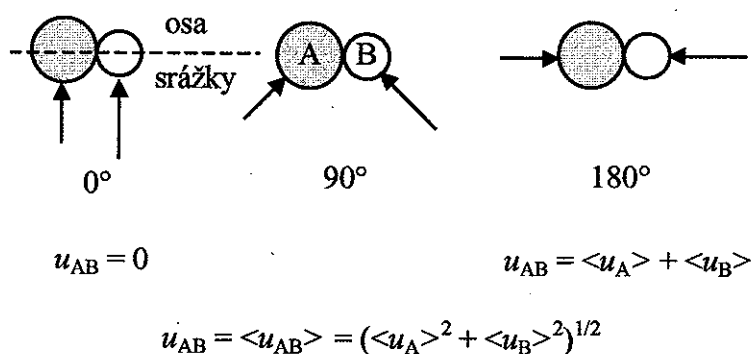
$$dV = \sigma_{AB} \langle u_A \rangle dt = \pi d_{AB}^2 \langle u_A \rangle dt \quad (4-42)$$

Je-li koncentrace látky B v soustavě rovna  $c_B$ , pak početní koncentrace jejích částic v soustavě bude rovna součinu  $N_A c_B$  a průměrný počet částic B v objemovém elementu  $dV$  bude roven součinu  $N_A c_B dV$ . Tento počet bude roven počtu srážek, který molekula A podél dráhy  $\langle u_A \rangle dt$  absolvuje. Vydělíme-li tento počet časovým intervalem  $dt$ , získáme frekvenci srážek jedné molekuly A,  ${}^1\zeta_{AB}$ :

$${}^1\zeta_{AB} = \pi d_{AB}^2 \langle u_A \rangle N_A c_B \quad (4-43)$$

Je-li koncentrace látky A v soustavě rovna  $c_A$ , pak počet jejích částic v soustavě bude roven součinu  $N_A c_A V$ , kde  $V$  je objem soustavy. Součin:  ${}^1\zeta_{AB} N_A c_A V$  je potom roven frekvenci srážek částic A s částicemi B v celé soustavě. Vydělením tohoto součinu objemem soustavy získáme vztah pro frekvenci těchto srážek v jednotkovém objemu soustavy obsahující pohybující se molekuly A a stojící molekuly B,  ${}^0Z_{AB}$ :

$${}^0Z_{AB} = {}^1\zeta_{AB} N_A c_A = \pi d_{AB}^2 \langle u_A \rangle N_A^2 c_A c_B \quad (4-44)$$



Obr. 4.6. Střední relativní rychlost molekul A a B,  $\langle u_{AB} \rangle$ .

**Korekce na pohyb molekul B.** Dají-li se molekuly B do pohybu, je zřejmé, že frekvence srážek A s B se zvýší. V průměru si totiž molekuly A a B půjdou vzájemně vstříc, takže o frekvenci srážek A s B nebude rozhodovat pouze rychlost  $\langle u_A \rangle$ , nýbrž střední hodnota relativní rychlosti molekuly A vůči molekule B  $\langle u_{AB} \rangle$ . Tu zjistíme jako průměrnou hodnotu součtů složek rychlostí  $\langle u_A \rangle$  a  $\langle u_B \rangle$  promítajících se do osy srážky srážejících se molekul (obr. 4.6). Srážející se molekuly se k sobě mohou přibližovat pod různými úhly z intervalu od  $0^\circ$  do  $180^\circ$ ; v průměru pod úhlem  $90^\circ$ , takže jejich střední relativní rychlost bude dána vztahem (4-45). Dosazením  $\langle u_{AB} \rangle$  za  $\langle u_A \rangle$  do rovnice (4-44) tedy získáme hledaný vztah pro frekvenci srážek v jednotkovém objemu  $Z_{AB}$ :

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \langle u_{AB} \rangle N_A^2 c_A c_B = \sigma_{AB} \langle u_{AB} \rangle N_A^2 c_A c_B \quad (4-46)$$

Dosazením za  $\langle u_A \rangle$  a  $\langle u_B \rangle$  z rovnice (4-33) do vztahu (4-45) získáme střední relativní rychlost  $\langle u_{AB} \rangle$  jako funkci hmotností reagujících částic a teploty reakční směsi:

$$\langle u_{AB} \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi} \left( \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi} \left( \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu_{AB}}} \quad (4-47)$$

kde  $\mu_{AB} = m_A m_B / (m_A + m_B)$  je **redukovaná hmotnost** částic A a B. Konečný vztah pro  $Z_{AB}$  je tedy následující:

$$Z_{AB} = \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu_{AB}}} N_A^2 c_A c_B \quad (4-48)$$

**Střední volná dráha molekuly plynu,  $\lambda$** , je rovna průměrné vzdálenosti, kterou molekula urazí v intervalu mezi dvěma po sobě následujícími srážkami. Uvažujme srážky molekul stejného druhu, A, s průměrnou rychlostí  $\langle u_A \rangle$ . Podle vztahu (4-45) bude jejich střední relativní rychlost  $\langle u_{AA} \rangle = \langle u_A \rangle \sqrt{2}$ . Dosadíme-li do rovnice (4-43)  $\langle u_{AA} \rangle$  místo  $\langle u_A \rangle$  a, získáme vztah pro průměrnou frekvenci srážek jedné molekuly A s ostatními pohybujícími se molekulami A,  ${}^1\zeta_{AA}$ :

$${}^1\zeta_{AA} = \pi d_A^2 \langle u_{AA} \rangle N_A [A] = \pi d_A^2 \langle u_A \rangle \sqrt{2} N_A [A] \quad (4-49)$$

Za tuto jednotkovou dobu urazí molekula A vzdálenost  $\langle u_A \rangle dt$ . Vydělením této vzdálenosti počtem srážek absolvovaných během této dráhy, který je roven součinu  ${}^1\zeta_{AA} dt$ , dostaneme vztah pro průměrnou volnou dráhu molekuly A,  $\lambda_A$ , v prostředí ostatních pohybujících se molekul A:

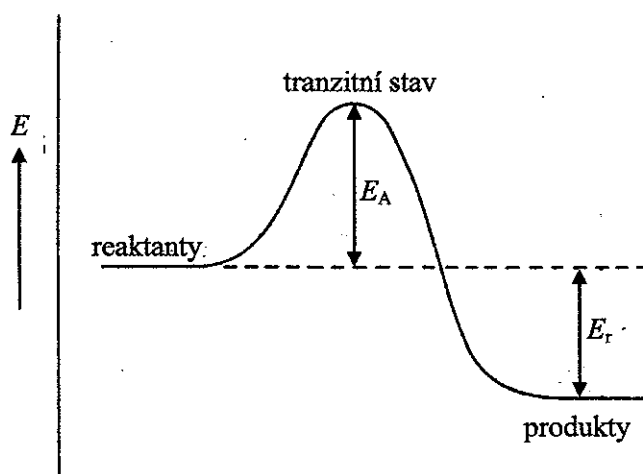
$$\lambda_A = \frac{\langle u_A \rangle dt}{{}^1\zeta_{AA} dt} = \frac{\langle u_A \rangle}{\pi d_A^2 \langle u_A \rangle \sqrt{2} N_A c_A} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_A^2 N_A c_A} \quad (4-50)$$

Pro molekuly argonu ( $d_A = 384$  pm) při teplotě  $0^\circ\text{C}$  a standardním tlaku 101 325 Pa (hustota  $1,7838$  kg/m<sup>3</sup>,  $c_A = 44,653$  mol/m<sup>3</sup>) dostaneme  $\lambda_{Ar} = 56,8$  nm. Snížíme-li tlak Ar na cca. 1 Pa (tlak běžně dosažitelný rotační vývěvou), bude jeho koncentrace 100 000-krát nižší a střední volná dráha jeho molekul naopak 100 000-krát delší:  $\lambda_{Ar} = 5,68$  mm.

#### 4.1.2 ENERGETICKY A STÉRICKY ÚČINNÉ SRÁŽKY

Aby během srážky mohla proběhnout přeměna reaktantů v produkty, musí se nejprve alespoň částečně narušit některé původní chemické vazby reaktantů a vytvořit zárodky vazeb nových, vazeb produktů. Říkáme, že reaktanty se musí aktivovat. Tato aktivace je

spojena s růstem vnitřní energie reagujících částic, a to až do okamžiku, kdy se původní labilizované vazby začnou definitivně rozpadat a zárodky nových vazeb měnit ve vazby skutečné. Tento proces je už naopak spojen s poklesem vnitřní energie reagujících částic. Odtud je zřejmé, že v průběhu reakce musí částice překonat jistou energetickou bariéru, má-li reakce proběhnout do zdárného konce.\* Rozdíl mezi počáteční úhrnnou vnitřní energií reagujících částic a energií částice odpovídající maximu jejich vnitřní energie, tj. vrcholu energetické bariéry, je aktivační energií dané reakce. Pro částici odpovídající vrcholu energetické bariéry se vžil název aktivovaný komplex nebo tranzitní stav. Srážková teorie se nijak nezabývá strukturou aktivovaného komplexu, ale pouze otázkou pravděpodobnosti, že reagující částice získají vnitřní energii postačující k překonání aktivační bariéry.



Obr. 4.7. Změny vnitřní energie soustavy reagujících částic v průběhu reakce

Energie nutná pro překonání aktivační energetické bariéry je získávána z kinetických energií obou reagujících částic. Pro aktivaci však není využitelná celá kinetická energie reagujících částic, nýbrž jen ta její část, kterou by si částice vyměnily při pružné srážce, tj. jen energie připadající na translační pohyb částic ve směru spojnice jejich těžišť v okamžiku srážky. Jelikož složka energie příslušející pohybu ve směru kolmém k ose srážky k aktivační energii přispět nemůže, viz obr. 4.6 a 4.8, vystačíme pro výpočet energetické účinnosti srážek s dvojrozměrným rozdělením energií částic plynu. Toto rozdělení lze odvodit stejným způsobem, jakým jsme odvodili vztah pro trojrozměrné rozdělení energií (oddíly 4.1.2 a 4.1.3).

K rozdělení energií se opět dostaneme přes rozdělení rychlostí. Pro plošné rozdělení rychlostí,  $F(u_{xy})$ , kde  $u_{xy}$  je vektorová rychlost částice ve dvojrozměrném prostoru, jejíž

\* Je dobré uvědomit si, že aktivační energie není jen "překážkou" pro chemiky v uskutečňování jimi naplánovaných reakcí. Nebýt této energetické bariéry, nemohly by existovat energeticky bohatší sloučeniny, neboť pak by se všechny energeticky bohaté látky velmi rychle spontánně změnily na energeticky stabilní látky, jako jsou oxidy a halogenidy prvků či prvky samotné. Tehdy by chemie neměla příliš mnoho objektů ke zkoumání a zřejmě by neexistoval ani život a tedy ani ten, kdo by tyto látky mohl zkoumat.

absolutní hodnota je rovna:  $u_{xy} = \sqrt{(u_x^2 + u_y^2)}$ , bude platit obdobný vztah, jako pro jejich jednorozměrné a trojrozměrné rozdělení (rovnice 4-23 a 4-24):

$$F(u_{xy}) = A_{xy} \exp(-\alpha u_{xy}^2) \quad (4-50)$$

Frakci částic, které mají absolutní hodnotu rychlosti rovnu  $u_{xy}$ , tj.  $f(u_{xy})$ , získáme integrací  $F(u_{xy})$  přes všechny možné směry, což je opět výhodné provést v polárních souřadnicích (viz obr. 4.2 a následující text). Tento integrál bude roven  $F(u_{xy})$ -násobku objemu mezikružů vymezeném kružnicemi o poloměru  $u_{xy}$  a  $u_{xy} + du_{xy}$ , tj.:

$$f(u_{xy}) = F(u_{xy}) \int_0^{2\pi} u_{xy} d\theta = 2\pi u_{xy} F(u_{xy}) \quad (4-51)$$

Dosazením ze (4-50) do (4-51) dostaneme pro distribuční funkci  $f(u)$  výraz:

$$f(u_{xy}) = 2\pi u_{xy} A_{xy} \exp(-\alpha u_{xy}^2) \quad (4-52)$$

Vztahy pro parametry  $A_{xy}$  a  $\alpha$  opět získáme z normalizační podmínky pro funkci  $f(u_{xy})$  a z podmínky pro kvadratický průměr  $\langle u_{xy}^2 \rangle$ , který je pro dva stupně volnosti roven  $2kT/m$  (viz rovnice 4-7 až 4-12 přizpůsobené dvojrozměrnému případu, kdy  $u_z = 0$ ; klíč je v úpravě rovnice 4-8). Z normalizační podmínky:

$$\int_0^\infty f(u_{xy}) du_{xy} = 1 \quad \text{tj.:} \quad 2\pi A_{xy} \int_0^\infty u_{xy} \exp(-\alpha u_{xy}^2) du_{xy} = 1 \quad (4-53)$$

jejíž integrál má řešení  $1/2\alpha$ , dostaneme vztah mezi  $A_{xy}$  a  $\alpha$ :  $\pi A_{xy} = \alpha$  a z podmínky pro kvadratický průměr  $\langle u_{xy}^2 \rangle$ :

$$\langle u^2 \rangle = \int_0^\infty u^2 f(u) du = 2\pi A_{xy} \int_0^\infty u_{xy}^3 \exp(-\alpha u_{xy}^2) du_{xy} = \frac{2kT}{m} \quad (4-54)$$

kde integrál má řešení  $1/2\alpha^2$ , dostaneme další vztah mezi  $A_{xy}$  a  $\alpha$ :  $\pi A_{xy} / \alpha^2 = 2kT/m$ . Odtud vyplývá, že

$$\alpha = m/2kT \quad \text{a} \quad A_{xy} = m/2\pi kT \quad (4-55)$$

Distribuční funkce absolutních rychlostí molekul plynu v dvojrozměrném prostoru má tedy tvar:

$$f(u_{xy}) = \frac{mu_{xy}}{kT} \exp(-mu_{xy}^2/2kT) \quad (4-56)$$



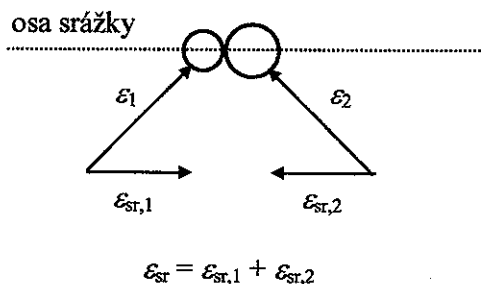
Funkci  $f(u_{xy})$  transformujeme na distribuci kinetických energií částic ve dvojrozměrném prostoru s použitím vztahů:

$$f(u_{xy})du_{xy} = f(\varepsilon_{xy})d\varepsilon_{xy} \quad \text{kde: } \varepsilon_{xy} = mu_{xy}^2/2 \quad \text{a} \quad d\varepsilon_{xy} = mu_{xy}du_{xy} \quad (4-57)$$

$$f(\varepsilon_{xy}) = f(u_{xy}) \frac{du_{xy}}{d\varepsilon_{xy}} = \frac{f(u_{xy})}{mu_{xy}} \quad (4-58)$$

Výsledná funkce pro dvojrozměrné rozdělení energií částic je jednoduchá:

$$f(\varepsilon_{xy}) = \frac{1}{kT} \exp(-\varepsilon_{xy}/kT) \quad (4-59)$$



Obr. 4.8. K výkladu srážkové energie

Pro výpočet energetické účinnosti srážek potřebujeme znát frakci srážek, jejichž energie převyšuje jistou prahovou hodnotu  $\varepsilon_{sr,0}$ . Měli bychom tedy vzít v úvahu všechny možné srážky částic 1 a 2 o různých energiích a pod různými úhly, které splňují podmínku  $\varepsilon_{sr,1} + \varepsilon_{sr,2} = \varepsilon_{sr} \geq \varepsilon_{sr,0}$ , kde  $\varepsilon_{sr,1}$  a  $\varepsilon_{sr,2}$  jsou translační energie částic spadající do osy srážky a  $\varepsilon_{sr}$  je srážková energie, viz. obr. 4.8, a pak integrací přes všechny kombinace zjistit frakci srážek splňujících energetickou podmínku reakce. V prvním přiblížení však lze použít aproximaci založenou na tom, že částice 1 a 2 se v průměru srážejí pod úhlem  $90^\circ$  a že v průměru každá z částic přispívá k výsledné srážkové energii jednou polovinou, tj.  $\varepsilon_{sr,1} = \varepsilon_{sr,2} = \varepsilon_{sr}/2$ , takže formálně budou energeticky účinné srážky odpovídající frakci molekul o energii  $\varepsilon_{xy} \geq \varepsilon_0 = \varepsilon_{sr,0}/\sqrt{2}$ . Potom se výpočet faktoru energetické účinnosti srážek redukuje na výpočet frakce molekul  $\varphi(\varepsilon_0)$ , jejichž translační energie  $\varepsilon_{xy}$  je rovna nebo vyšší než hodnota  $\varepsilon_0$ , kterou snadno vypočteme integrací distribuční funkce  $f(\varepsilon_{xy})$  v mezích od  $\varepsilon_0$  do  $\infty$ :

$$\varphi(\varepsilon_0) = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} f(\varepsilon_{xy})d\varepsilon_{xy} = \frac{1}{kT} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \exp(-\varepsilon_{xy}/kT)d\varepsilon_{xy} = \exp(-\varepsilon_0/kT) \quad (4-60)$$

$N_A$  násobek  $\varepsilon_0$  lze ztotožnit s molární aktivační energií reakce a vztah pro energetický faktor reakce přepsat ve známém tvaru:

$$\phi(\varepsilon_0) = \exp(-E_A/RT) \quad (4-61)$$

Dosazením vztahu (4-48) pro  $Z_{AB}$  a (4-61) pro  $\phi(\varepsilon_0)$  do obecné rovnice (4-40) pro rychlost reakce pak získáme konečný vztah srážkové teorie elementárních chemických reakcí:

$$v = N_A p_s \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}} \exp(-E_A/RT) c_A c_B \quad (4-62)$$

který jednak poskytuje vysvětlení pro platnost van't Hoffova kritéria (rychlost elementární reakce je přímo úměrná součinu koncentrací reaktantů), a ze kterého vyplývá vztah pro výpočet rychlostní konstanty elementární reakce,  $k$ , přesněji řečeno, pro výpočet Arrheniova předexponenciálního faktoru  $A$  (4-1), v rámci srážkové teorie nazývaného **frekvenční faktor**:

$$k = N_A p_s \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}} \exp(-E_A/RT) \quad (4-63)$$

$$A = N_A p_s \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}} \quad (4-64)$$

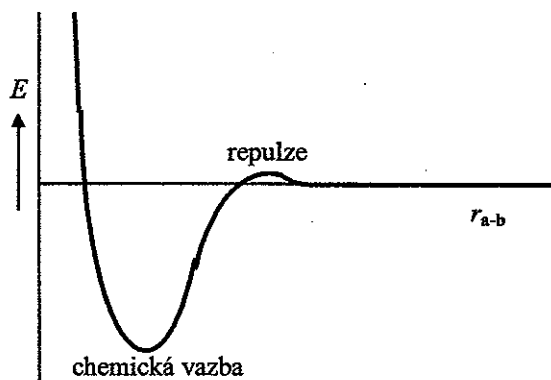
Při odvození rychlostní rovnice nebere srážková teorie v úvahu tvar molekul reaktantů, které považuje za kulové částice. Proto vztahy odvozené v jejím rámci platí s dostatečnou přesností jen pro reakce kulově symetrických částic, zejména pro reakce atomů nebo reakce typu molekula metanu s atomem chloru apod. V této souvislosti stojí za zmínku, že i teorie aktivovaného komplexu (tranzitního stavu) poskytuje pro reakce dvou atomů stejný vztah jako srážková teorie.

### 4.3 TEORIE AKTIVOVANÉHO KOMPLEXU (TRANZITNÍHO STAVU)

Teorie aktivovaného komplexu se soustřeďuje na částici nacházející se na vrcholu energetické bariéry mezi reaktanty a produkty - aktivovaný komplex (tranzitní stav)  $X^\ddagger$ . Průběh elementární reakce formálně modeluje jako energeticky nejschůdnější trajektorii reprezentativního bodu po hyperploše potenciální energie soustavy částic participujících v elementárním chemickém ději.

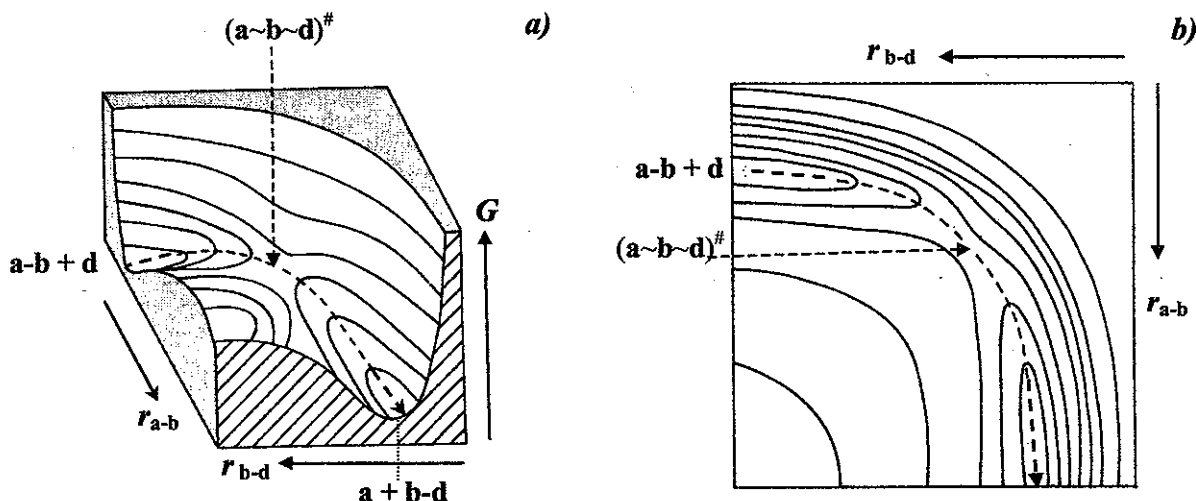
#### 4.3.1 PLOCHA POTENCIÁLNÍ ENERGIE, REAKČNÍ KOORDINÁTA

Potenciální energii,  $U$ , dvojice atomů, **a** a **b**, lze jako funkci jejich vzájemné vzdálenosti,  $r_{ab}$ , snadno znázornit v ploše křivkou  $U$  vs  $r_{ab}$  (obr. 4-9). Taková křivka vlastně popisuje energetické změny při disociaci biatomické molekuly na atomy nebo při tvorbě biatomické molekuly z volných atomů.



Obr. 4-9. Potenciální energie soustavy dvou atomů **a** a **b**; lokální maximum energie odpovídá konfiguraci aktivovaného komplexu  $X^\#$ , resp.  $(a\sim b)^\#$

Přejdeme-li k soustavě tří atomů, **a**, **b** a **d**, potřebujeme k popisu její konfigurace znát tři souřadnice, vzdálenosti  $r_{ab}$ ,  $r_{ad}$  a  $r_{bd}$ . To ovšem znamená, že ke znázornění závislosti potenciální energie této soustavy na vzájemné konfiguraci jejích atomů bychom potřebovali čtyřrozměrný prostor, takže jako celek ji graficky znázornit nemůžeme. Když ale omezíme pohyby atomů na jeden stupeň volnosti, např. jen podél osy  $x$ , stačí k popisu soustavy pouze dvě souřadnice, např.  $r_{ab}$  a  $r_{bd}$ , neboť třetí z nich je dána vazebnou podmínkou:  $r_{ad} = r_{ab} + r_{bd}$  (platí pro pořadí částic podél osy **a**, **b**, **d**), takže nepředstavuje stupeň volnosti soustavy. Tehdy lze plochu potenciální energie soustavy znázornit v trojrozměrném prostoru, obr. 4.10. Takové uspořádání atomů odpovídá elementární reakci, při které atom **d** přistupuje k molekule **ab** ve směru osy vazby **a-b**:

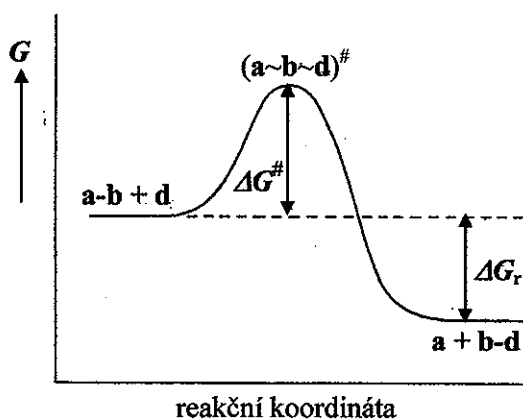


Obr. 4-10. Potenciální energie soustavy tří atomů, **a**, **b** a **d**, v lineárním uspořádání; konfigurace atomů v sedlovém bodě odpovídá struktuře aktivovaného komplexu  $X^\#$ , tj. částici  $(a\sim b\sim d)^\#$ ; a) prostorové znázornění; b) znázornění vrstevnicovým diagramem.

Lineární uspořádání atomů je energeticky nejvýhodnější např. pro reakci deuteria s molekulou vodíku,  $\text{H-H} + \text{D} \rightarrow \text{H} + \text{H-D}$ . Na ploše potenciální energie takové soustavy je údolí vedoucí od reaktantů k produktům přes sedlový bod, které je energeticky nejvýhodnější trajektorií elementární přeměny typu (4-65). Konfigurace atomů v oblasti sedla odpovídá struktuře aktivovaného komplexu  $\text{X}^\ddagger$ , kterým je částice  $(\text{a} \sim \text{b} \sim \text{d})^\ddagger$ .

Trojrozměrný graf (4-10 a) lze vyjádřit i vrstevnicovým (konturovým) diagramem používaným k vyjádření výšek v mapách (viz obr. 4.10 b). Pak můžeme provést další zjednodušení spočívající v tom, že zakřivenou trasu dna údolí rozvineme do přímky a vynešeme lineární profil výšky dna údolí, který pak názorně reprezentuje energetický profil nejschůdnější trajektorie reakční přeměny (obr. 4.11). Souřadnice dna údolí rozvinuté do přímky tvoří tzv. **reakční koordinátu** a soubor souřadnic v oblasti maxima potenciální energie na diagramu popisuje konfiguraci aktivovaného komplexu. Reakční koordinátu lze chápat jako absolutní délku zakřivené trajektorie (dráhy).

Obdobně lze dospět k dvojrozměrné závislosti potenciální energie soustavy na reakční koordinátě pro reakci  $\text{a-b} + \text{d} \rightarrow \text{a} + \text{b-d}$  s nelineárním uspořádáním  $\text{X}^\ddagger$ , kdy bude reakční koordináta složena ze všech tří uvedených souřadnic, a také pro reakce zahrnující větší počty atomů, kdy je reakční koordináta složena z ještě vyššího počtu primárních souřadnic  $r_{xy}$ . I pro tyto reakce pak získáme diagramy typu 4-11.



Obr. 4-11. Energetický profil nejschůdnější trajektorie reakční přeměny. Oblast maxima Gibbsovy energie soustavy odpovídá oblasti sedlového bodu a energie v tomto maximu odpovídá energii aktivovaného komplexu  $\text{X}^\ddagger$ .

#### 4.3.2 ODVOZENÍ VZTAHU PRO RYCHLOSTNÍ KONSTANTU

Teorie aktivovaného komplexu je založena na následujících představách:

- Průběh elementární chemické reakce lze popsat jako energeticky nejschůdnější trajektorii reprezentativního bodu po hyperploše potenciální energie soustavy atomů participujících v této reakci ve směru od jejich konfigurace odpovídající reaktantům ke konfiguraci odpovídající produktům.
- Částice s konfigurací atomů odpovídající sedlovému bodu této trajektorie, tj. maximu energie podél reakční koordináty, je aktivovaným komplexem dané elementární reakce, obvykle označovaný symbolem  $\text{X}^\ddagger$ .

- Od normální částice, která se vždy nachází v oblasti lokálního minima Gibbsovy energie, se aktivovaný komplex liší tím, že jeden jeho vibrační stupeň volnosti je reaktivní - vede k přeměně  $X^\ddagger$  na produkty.
- Rychlost elementární reakce je přímo úměrná látkovému množství částic  $X^\ddagger$ , které za jednotku času v jednotkovém objemu reakční směsi projdou sedlovým bodem do údolí směřujícího k reakčním produktům. Tento počet je roven aktuální koncentraci aktivovaného komplexu,  $[X^\ddagger]$ , vynásobené střední frekvencí  $\nu^\ddagger$ , s níž aktivovaný komplex přechází na stranu produktů.
- Tvorba aktivovaného komplexu z částic(e) reaktantů(u) je výrazně zvrtný proces. Proto i přes skutečnost, že částice  $X^\ddagger$  se nachází na vrcholu energetické bariéry (nikoli v lokálním energetickém minimu), lze na ní nahlížet jako na termodynamickou entitu a aplikovat na ní běžné termodynamické vztahy. V prvním přiblížení lze předpokládat, že aktivovaný komplex je v rychle se ustavující termodynamické rovnováze s reaktanty.

Na základě těchto předpokladů lze v rámci teorie aktivovaného komplexu popsat průběhy mono-, bi- a trimolekulárních reakcí následujícími jednoduchými reakčními schématy:



pro která pro všechna platí obecná rychlostní rovnice

$$v = \nu^\ddagger \cdot [X^\ddagger] \quad (4-67)$$

kde  $K^\ddagger$  je rovnovážná konstanta tvorby aktivovaného komplexu a  $\nu^\ddagger$  frekvence reaktivní vibrace, která vede k jeho přeměně na produkty.

Je-li akceptován předpoklad velmi rychlého ustavení rovnovážné koncentrace aktivovaného komplexu, lze hodnotu  $[X^\ddagger]$  vyjádřit z rovnovážné podmínky:

$$K^\ddagger = \frac{[X^\ddagger] \gamma_\#}{[A] \gamma_A} \quad \text{pro monomolekulární reakci} \quad (4-68 a)$$

$$K^\ddagger = \frac{[X^\ddagger] \gamma_\#}{[A][B] \gamma_A \gamma_B} \quad \text{pro bimolekulární reakci} \quad (4-68 b)$$

$$K^\# = \frac{[X^\#]}{[A][B][C]} \frac{\gamma_\#}{\gamma_A \gamma_B \gamma_C} \quad \text{pro trimolekulární reakci} \quad (4-68 \text{ c})$$

kde  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$  a  $\gamma_\#$  jsou aktivitní koeficienty příslušných částic. Dosazením z těchto rovnic za  $[X^\#]$  do (4-67) snadno získáme rychlostní rovnice elementárních reakcí:

$$v = v^\# [X^\#] = v^\# K^\# \frac{\gamma_A}{\gamma_\#} [A] \quad \text{monomolekulární r.} \quad (4-69 \text{ a})$$

$$v = v^\# [X^\#] = v^\# K^\# \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_\#} [A][B] \quad \text{bimolekulární r.} \quad (4-69 \text{ b})$$

$$v = v^\# [X^\#] = v^\# K^\# \frac{\gamma_A \gamma_B \gamma_C}{\gamma_\#} [A][B][C] \quad \text{trimolekulární r.} \quad (4-69 \text{ c})$$

z něhož pro rychlostní konstanty elementárních reakcí o různé molekularitě získáme vzta-  
hy:

$$k = v^\# K^\# \frac{\gamma_A}{\gamma_\#} = k^* \frac{\gamma_A}{\gamma_\#} \quad \text{monomolekulární r.} \quad (4-70 \text{ b})$$

$$k = v^\# K^\# \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_\#} = k^* \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_\#} \quad \text{bimolekulární r.} \quad (4-70 \text{ b})$$

$$k = v^\# K^\# \frac{\gamma_A \gamma_B \gamma_C}{\gamma_\#} = k^* \frac{\gamma_A \gamma_B \gamma_C}{\gamma_\#} \quad \text{trimolekulární r.} \quad (4-70 \text{ b})$$

kde:

$$k^* = v^\# \cdot K^\# \quad (4-71)$$

je **ideální rychlostní konstanta** dané elementární reakce, tj. její rychlostní konstanta při jednotkových hodnotách aktivitních koeficientů reaktantů i aktivovaného komplexu.

**Statisticko-termodynamické řešení pro  $k^*$ .** V rámci statistické termodynamiky lze rovnovážnou konstantu soustavy vyjádřit jako podíl součinů úplných partičních funkcí produktů a úplných partičních funkcí reaktantů, vynásobený exponenciálním členem obsahujícím rozdíl energií nulových bodů vnitřních energií produktů a reaktantů,  $\Delta \varepsilon_0 = \Sigma \varepsilon_{0,p} - \Sigma \varepsilon_{0,r}$ . Pro rovnovážnou konstantu tvorby aktivovaného komplexu bimolekulární reakce tedy platí:

$$K^\# = \frac{Q_\#}{Q_A Q_B} N_A V \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_0}{kT}\right) = \frac{Q_\#}{Q_A Q_B} N_A V \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (4-72)$$

kde  $Q_Y$  je úplná (celková, totální) partiční funkce částice Y (viz oddíl 4.3.3) a součin  $N_A V$ , kde  $N_A$  je Avogadrova konstanta a  $V$  jednotkový objem, je důsledkem přepočtu koncentrací částic na jejich počty ( $N_Y = c_Y V N_A$ ).

Úplnou partiční funkci  $Q_Y$  můžeme vyjádřit jako součin dílčích partičních funkcí příslušejících jednotlivým stupňům volnosti částice (viz oddíl 4.3.3):

$q_t$  – partiční funkce jednoho translačního stupně volnosti;  
 $q_v$  – partiční funkce jednoho vibračního stupně volnosti;  
 $q_r$  – partiční funkce jednoho rotačního stupně volnosti.

- Každá částice má 3 dílčí translační stupně volnosti (osy  $x$ ,  $y$  a  $z$ ).
- Počet rotačních stupňů volnosti závisí na geometrii molekuly:
  - nelineární molekula má 3 rotační stupně volnosti,
  - lineární molekula má 2 rotační stupně volnosti, protože rotací kolem její osy se nemění poloha jejích atomů v prostoru,
  - atom nemá žádný rotační stupeň volnosti (rotace nemění jeho polohu v prostoru).
- Počet vibračních stupňů volnosti (zahrnuje i intramolekulární rotace) získáme dopočtem do celkového počtu stupňů volnosti  $N$ -atomové částice, který je roven  $3N$ .

Úplnou partiční funkci běžné částice můžeme tedy rozepsat takto:

$$Q = q_t^3 q_r^3 q_v^{(3N-6)} \quad \text{pro nelineární částici} \quad (4-73)$$

$$Q = q_t^3 q_r^2 q_v^{(3N-5)} \quad \text{pro lineární částici} \quad (4-74)$$

$$Q = q_t^3 \quad \text{pro atom} \quad (4-75)$$

V případě aktivovaného komplexu se jedná o zvláštní částici, jejíž jeden vibrační stupeň volnosti je reaktivní – jemu odpovídající vibrace vede k přeměně  $X^\ddagger$  na produkty. Vyjmeme-li partiční funkci reaktivního vibračního stupně volnosti z úplné partiční funkce  $Q_\ddagger$ , můžeme psát:

$$Q_\ddagger = q_{v\ddagger} Q^* \quad (4-76)$$

kde  $q_{v\ddagger}$  je partiční funkce reaktivní vibrace a  $Q^*$  neúplná partiční funkce aktivovaného komplexu.

Partiční funkce pro jeden vibrační stupeň volnosti je dána vztahem:

$$q_{v\ddagger} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu^\ddagger}{kT}\right)} \quad (4-77)$$

Pro anomální vibraci podél reakční koordináty bude  $h\nu^\ddagger \ll kT$ , protože frekvence této vzbuzené vibrace musí být nízká. Exponenciálu  $\exp(-h\nu/kT)$  proto můžeme rozvinout v řadu podle známého vzorce:  $\exp(x) = 1 + x + x^2/2 + \dots$  atd., a pro malá  $x = (-h\nu/kT)$  vzít v úvahu jen první dva členy této řady a ostatní zanedbat.

$$q_{v\#} = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu^\#}{kT}\right)} = \frac{kT}{h\nu^\#} \quad (4-78)$$

Dosazením tohoto výrazu do vztahu (4-76) dostaneme výraz  $Q_\# = (kT/h\nu^\#)Q^*$ , jehož dosazením do rovnice (4-72) získáme vztah pro rovnovážnou konstantu tvorby aktivovaného komplexu:

$$K^\# = \frac{q_{v\#}Q^*}{Q_A Q_B} N_A V \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) = \frac{kT}{h\nu^\#} \frac{Q^*}{Q_A Q_B} N_A V \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (4-79)$$

a jeho dosazením do rovnice (4-71) výraz pro výpočet ideální rychlostní konstanty pomocí partičních funkcí, který umožňuje výpočty stérických faktorů (viz. kap. 4.3.4):

$$k^* = \nu^\# K^\# = \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_A Q_B} N_A V \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (4-80 \text{ a})$$

Pro monomolekulární reakce dostaneme obdobný vztah, ale bez součinu  $N_A V$ , protože při přepočtu podílu koncentrací na počty částic se tento součin vykrátí:  $[X^\#]/[B] = N_{X^\#}/N_B$ . Naopak, ve vztahu pro trimolekulární reakce je tento součin ve druhé mocnině, neboť  $[X^\#]/[A][B][C] = N_{X^\#}/N_A N_B N_C (N_A V)^2$ :

$$k^* = \nu^\# K^\# = \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_A} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (\text{monomolekulární reakce}) \quad (4-80 \text{ b})$$

$$k^* = \nu^\# K^\# = \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_A Q_B Q_C} (N_A V)^2 \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (\text{trimolekulární reakce}) \quad (4-80 \text{ c})$$

**Řešení pro  $k^*$  na bázi klasické termodynamiky.** Při tomto řešení lze do rovnice (4-71),  $k^* = \nu^\# K^\#$ , za  $K^\#$  jednoduše dosadit ze známého vztahu:  $\Delta G = -RT \ln K$ . Problémem však je interpretace reaktivní vibrace  $\nu^\#$ . Obvykle se učiní předpoklad, že  $\nu^\# = kT/h$ . To ve své podstatě znamená, že postulujeme rovnost  $h\nu^\# = kT$ , tj., že energii reaktivní vibrace pokládáme rovnu průměrné energii připadající na jeden vibrační stupeň volnosti podle ekvipartičního principu. Z tohoto předpokladu pak rezultuje vztah pro ideální rychlostní konstantu  $k^*$ :

$$k^* = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\#}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\#}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\#}{RT}\right) \quad (4-81)$$

kde  $\Delta G^\#$  je aktivační Gibbsova energie,  $\Delta S^\#$  a  $\Delta H^\#$  jsou aktivační entropie a aktivační entalpie dané reakce. Hodnoty aktivačních veličin se určí z výnosů  $\ln(k^*/T)$  proti  $(1/T)$ :

$$\ln \frac{k^*}{T} = \ln \frac{k}{h} - \frac{\Delta G^\#}{RT} = \ln \frac{k}{h} + \frac{\Delta S^\#}{R} - \frac{\Delta H^\#}{RT} \quad (4-82)$$



Aktivační entalpie  $\Delta H^\ddagger$  odpovídá aktivační energii  $E_A$ . Aktivační entropie reprezentuje změny uspořádanosti soustavy reagujících částic při tvorbě aktivovaného komplexu a odpovídá stérickému faktoru, který byl pouze intuitivně dosazen do vztahu vyplývajícího ze srážkové teorie.

Vztah pro rychlostní konstantu odvozený pomocí statistické termodynamiky, rovnice (4-80), se používá zejména k analýzám reakcí v plynné fázi, kdy použité aproximace nejsou příliš vzdáleny od skutečnosti. K analýzám reakcí v kondenzovaných skupenstvích (roztoky, pevná fáze) se naopak dominantně používá vztah odvozený pomocí klasické termodynamiky (rovnice 4-81), protože poskytuje lepší možnost vysvětlení vlivů reakčních podmínek a reakčního prostředí na rychlostní konstantu elementární chemické reakce.

### 4.3.3 PARTIČNÍ FUNKCE A ROVNOVÁŽNÁ KONSTANTA

**Partiční funkce.** Je-li v rovnováze velký počet molekul, které mohou nabývat různých energií  $\varepsilon_i$ , pak pro populaci molekul o energii  $\varepsilon_i$  platí vztah odvozený Boltzmanem:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp(\varepsilon_i / kT)}{\sum_i \exp(\varepsilon_i / kT)} \quad (4-83)$$

Suma ve jmenovateli je pro rovnovážný systém konstantou závisující pouze na jeho teplotě. Jelikož tato konstanta figuruje v rozdělovací funkci energií soustavy, byla nazvána celková (totální) partiční funkce (partition = rozdělování, adjektivum = rozdělovací) příslušných částic,  $Q$ .

Jsou-li stavy o energii  $\varepsilon_i$  každý, obecně  $g_i$ -násobně degenerovaný ( $g_i = 1, 2, 3, \dots$ ), pak lze rovnici (4-81) přepsat ve tvaru:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp(-\varepsilon_i / kT)}{\sum_i g_i \exp(-\varepsilon_i / kT)} \quad (4-84)$$

$g_i$ -Násobná degenerace znamená, že stav o energii  $\varepsilon_i$  může být realizován  $g_i$  způsoby;  $g_i$  tedy udává statistickou váhu daného energetického stavu. Partiční funkci  $Q$  lze pak definovat obvykle používaným vztahem:

$$Q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \quad (4-85)$$

Nebereme-li v úvahu vnitřní energie atomových jader, skládá se energie molekuly z příspěvků energií jejích elektronů  $\varepsilon_{e,j}$ , vnitřních vibračně-rotačních pohybů  $\varepsilon_{v,k}$ , rotací molekuly jako celku  $\varepsilon_{r,m}$  a jejich translační kinetické energie  $\varepsilon_{t,n}$ . Je třeba uvědomit si, že každý  $j$ -tý elektronový stav může být kombinován řadou vibračních, rotačních a translačních stavů; proto je vhodné označit energetické stavy různých typů různými sumačními indexy. Úplnou partiční funkci tedy můžeme vyjádřit následujícím způsobem:

$$\begin{aligned}
Q &= \sum_j \sum_k \sum_m \sum_n g_{e,j} g_{v,k} g_{r,m} g_{t,n} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,j} + \varepsilon_{v,k} + \varepsilon_{r,m} + \varepsilon_{t,n}}{kT}\right) = \\
&= \sum_j \sum_k \sum_m \sum_n g_{e,j} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,j}}{kT}\right) g_{v,k} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{v,k}}{kT}\right) g_{r,m} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{r,m}}{kT}\right) g_{t,n} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{t,n}}{kT}\right) = \\
&= \sum_j g_{e,j} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,j}}{kT}\right) \sum_k g_{v,k} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{v,k}}{kT}\right) \sum_m g_{r,m} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{r,m}}{kT}\right) \sum_n g_{t,n} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{t,n}}{kT}\right) \quad (4-86)
\end{aligned}$$

Nyní lze zavést partiční funkce odpovídající jednotlivým druhům energetických příspěvků:

$$Q_v = \sum_k g_{v,k} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{v,k}}{kT}\right), \quad Q_r = \sum_m g_{r,m} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{r,m}}{kT}\right) \text{ atd.} \quad (4-87)$$

a celkovou partiční funkci vyjádřit jako součin těchto dílčích partičních funkcí které představují příspěvky jednotlivých typů stupňů volnosti k hodnotám termodynamických vlastností dané látky:

$$Q = Q_e Q_v Q_r Q_t \quad (4-88)$$

Translační partiční funkce  $Q_t$  se skládá ze tří ekvivalentních příspěvků tří, na sobě nezávislých, translačních stupňů volnosti částic. Zavedeme-li tedy partiční funkci pro jeden translační stupeň volnosti,  $q_t$ , pak výše uvedeným postupem dospějeme k výrazu:

$$Q_t = q_{tx} q_{ty} q_{tz} = q_t^3 \quad (4-89)$$

Obdobně lze v prvním přiblížení považovat také rotační a vibrační stupně volnosti molekuly za vzájemně nezávislé a příspěvek každé z nich k termodynamickým vlastnostem látky vyjádřit jako součin partičních funkcí pro jednotlivé stupně volnosti:

$$\begin{aligned}
Q_r &= q_{rx} q_{ry} q_{rz} = q_r^3 && \text{(nelineární molekula)} && (4-90) \\
Q_r &= q_{rx} q_{ry} = q_r^2 && \text{(lineární molekula)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_v &= q_v^{(3N-6)} && \text{(nelineární molekula)} && (4-91) \\
Q_v &= q_v^{(3N-5)} && \text{(lineární molekula)}
\end{aligned}$$

Dosazením těchto vztahů do rovnice (4-88) získáme vztahy (4-73) až (4-75).

Pokud jde o elektronovou partiční funkci, pro  $\varepsilon_{0,e} \gg kT$  je její hodnota přibližně rovna degeneračnímu faktoru nejnižšího elektronového stavu, takže nabývá hodnoty řádově jedniček. Hodnoty energií elektronových stavů jsou oproti energiím rotačně-vibračních a translačních stavů podstatně vyšší, takže vyšší elektronové stavy jsou velmi málo populované a k termodynamickým vlastnostem soustavy přispívají jen nepatrně. Proto se jejich partiční funkce z příslušných vztahů obvykle vypouští.

Vztahy pro výpočet partičních funkcí a řádová rozmezí jejich hodnot jsou uvedeny v Tabulce 4.1.

**Tabulka 4-1.** Rovnice pro molekulární partiční funkce a přibližné hodnoty těchto funkcí.

energie	partiční funkce	stupňů voln.	přibližná hodnota
translace	$\frac{Q_t}{V} = \frac{q_t^3}{V} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$	3	$10^{30} - 10^{32} \text{ m}^{-3}$
* rotace (lin.)	$Q_r = q_r^2 = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$ pro $\varepsilon_i \ll kT$	2	$10^2 - 10^4$
* rotace (obec.)	$Q_r = q_r^3 = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_x I_y I_z)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma h^3}$ pro $\varepsilon_i \ll kT$	3	$10^4 - 10^5$
vibrace	$q_v = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu / kT)}$	1	1 – 10
elektrony	$Q_e \cong g_{e,0}$		$\cong 1$

\* $\sigma$  je číslo symetrie molekuly, jež je rovno počtu totožných struktur při rotacích molekuly kolem jejích různých os:  $\sigma = 1$  pro nesymetrické m.;  $\sigma = 2$  pro lineárně symetrické m.;  $\sigma = 3$  pro  $\text{NH}_3$ ;  $\sigma = 12$  pro  $\text{CH}_4$  a také pro  $\text{C}_6\text{H}_6$  benzen.

**Rovnovážná konstanta – vyjádření partičními funkcemi.** Mějme ideální reakční soustavu (ideální plyn nebo ideální roztok), v níž jsou v rovnováze molekuly reaktantů B a D s molekulami produktu P. Pro rovnovážnou konstantu bude platit:

$$K = \frac{c_P}{c_B c_D} = \frac{N_P}{N_B N_D} V N_A \quad (4-92)$$

kde  $N_B$ ,  $N_D$  a  $N_P$  jsou celkové počty molekul B, D a P v soustavě,  $V$  je objem soustavy a  $N_A$  Avogadrova konstanta. Z celkového počtu částic B,  $N_B$ , jich  $N_{B,0}$  bude v základním energetickém stavu na hladině  $\varepsilon_0$ ;  $N_{B,1} = N_{B,0} \exp(-\varepsilon_1/kT)$  jich bude na první energetické hladině s energií  $\varepsilon_0 + \varepsilon_1$ ;  $N_{B,2} = N_{B,0} \exp(-\varepsilon_2/kT)$  jich bude na druhé energetické hladině s energií  $\varepsilon_0 + \varepsilon_2$ ;  $N_{B,3} = N_{B,0} \exp(-\varepsilon_3/kT)$  jich bude na třetí energetické hladině s energií  $\varepsilon_0 + \varepsilon_3$  atd. (pro jednoduchost neuvažujeme případnou degeneraci hladin energie). Celkový počet molekul B lze potom vyjádřit jako součet všech těchto molekul v různých energetických stavech:

$$\begin{aligned} N_B &= N_{B,0} + N_{B,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) + N_{B,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT}\right) + N_{B,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3}{kT}\right) + \dots = \\ &= N_{B,0} \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) = N_{B,0} Q_B \end{aligned} \quad (4-93)$$

Stejným způsobem získáme analogické vztahy pro rovnovážné počty molekul C a P:

$$N_D = N_{D,0} \sum_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) = N_{D,0} Q_D \quad (4-94 a)$$

$$N_P = N_{P,0} \sum_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) = N_{P,0} Q_P \quad (4-94 b)$$

a po dosazení do (4-92) dostaneme pro rovnovážnou konstantu výraz, který je obdobou rovnice (4-72).:

$$K = \frac{Q_P V N_A}{Q_B Q_D} \frac{N_{P,0}}{N_{B,0} N_{D,0}} = \frac{Q_P V N_A}{Q_B Q_D} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{0,P} - \varepsilon_{0,B} - \varepsilon_{0,D}}{kT}\right) = \frac{Q_P V N_A}{Q_B Q_D} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (4-95)$$

#### 4.3.4 VÝPOČTY RYCHLOSTNÍCH KONSTANT A STÉRICKÝCH FAKTORŮ

Tyto výpočty se provádějí pomocí vztahů získaných statisticko-termodynamickým řešením koncepce aktivovaného komplexu (rovnice 4-80 a až c).

#### VZNIK MOLEKULY SLOUČENÍM DVOU ATOMŮ



Výpočet rychlostní konstanty tohoto děje je zajímavý proto, že jeho výsledek můžeme přímo porovnat s výsledkem získaným ze srážkové teorie, neboť tato reakce má jednotkový stérický faktor. K výpočtu použijeme rovnici (4-80 a) a vztahy z Tabulky 4-1.

Biatomický aktivní komplex má lineární strukturu, takže má tři translační a dva rotační stupně volnosti. Jeho valenční vibrace je reaktivní vibrací, která je z jeho partiční funkce vyjmuta. Hmotnost aktivovaného komplexu je rovna součtu hmotností atomů **a** a **b**,  $m_a + m_b$ , a jeho moment setrvačnosti

$$I = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} d_{ab}^2 \quad (4-97)$$

Pro partiční funkci  $Q^*$  proto bude platit vztah:

$$Q^* = \frac{[2\pi(m_a + m_b)kT]^{3/2} V}{h^3} \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} d_{ab}^2 = \frac{(2\pi kT)^{3/2} 8\pi^2 kT m_a m_b}{h^5 (m_a + m_b)^{1/2}} V d_{ab}^2 \quad (4-98)$$

Atomy **a** a **b** mají každý jen 3 translační stupně volnosti, takže jejich partiční funkce budou rovny  $Q_t$ :

$$Q_a = \frac{(2\pi m_a kT)^{3/2}}{h^3} V \quad Q_b = \frac{(2\pi m_b kT)^{3/2}}{h^3} V \quad (4-99)$$

Tyto vztahy dosadíme do rovnice (4-80) a získaný vztah upravíme:

$$k^* = \frac{kT}{h} \frac{\frac{(2\pi kT)^{3/2} 8\pi^2 kT m_a m_b}{h^5 (m_a + m_b)^{1/2}} V d_{ab}^2}{\frac{(2\pi m_a kT)^{3/2}}{h^3} \frac{(2\pi m_b kT)^{3/2}}{h^3} V^2} N_A V \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) =$$

$$\frac{(8\pi kT)^{1/2}}{(m_a + m_b)^{1/2}} \frac{d_{ab}^2}{(m_a m_b)^{1/2}} N_A \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right)$$

$$k^* = N_A \sigma_{ab} \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu_{ab}}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (4-100)$$

Získaná rovnice je naprosto stejná jako rovnice vyplývající ze srážkové teorie elementárních reakcí (4-64).

## RYCHLOSTNÍ KONSTANTA MONOMOLEKULÁRNÍ REAKCE

Mějme libovolnou molekulu B, která monomolekulární reakcí disociuje, izomerizuje, cyklizuje apod. Celková reakce se skládá ze dvou stupňů (viz mechanismus monomolekulárních reakcí):

- energetická aktivace molekuly B:



- chemická transformace aktivované molekuly  $B^*$ , spočívající v její přeměně na aktivovaný komplex  $B^\#$  a přeměně tohoto komplexu na produkty:



Aktivací, např. mezimolekulovou srážkou, získá B energii, která sice převyšuje aktivční energii dané reakce, avšak je rozptýlena po celé molekule nebo převážně lokalizována jinde než v místě vazby, která má disociovat. V době mezi poslední uskutečněnou a následující potenciální srážkou se aktivovaná molekula  $B^*$  může přeměnit na aktivovaný komplex  $B^\#$  a dále na reaktanty, nebo se jí toto nepodaří a v následující srážce svoji energii nebo její část může ztratit. Důležité je uvědomit si, že energeticky vzbuzená částice  $B^*$  je něco jiného než aktivovaný komplex  $B^\#$ . Dále budeme předpokládat, že v soustavě je rovnovážná koncentrace částic  $B^*$ , která je podle rovnice (4-101) přímo úměrná rovnovážné koncentraci neaktivovaných částic B:  $[B^*] = K_0[B]$ , kde  $K_0$  je rovnovážná konstanta reakce (4-101).

Dosadíme vztahy pro partiční funkce do rovnice (4-80 b). Jak víme, partiční funkce aktivovaného komplexu je stejná jako partiční funkce odpovídající částice o stejné struktuře, až na to, že v ní chybí partiční funkce příslušející jednomu vibračnímu stupni volnosti, kterým je reaktivní vibrace. Jelikož při monomolekulární reakci se reaktant B od aktivovaného komplexu  $B^\ddagger$  liší pouze v tomto bodě, můžeme psát:

$$Q_{B^\ddagger} = Q^\ddagger q_{vB} \quad (4-103)$$

Dosazením tohoto vztahu do rovnice (4-80 b) dostaneme:

$$k^* = \frac{kT}{h} \frac{1}{q_{vB}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_B}{kT}\right)\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (4-104)$$

Podíl  $k/h \cong 2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ; součin  $kT/h \cong 6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  pro  $T = 300 \text{ K}$ ; frekvence valenčních vibrací se pohybují v rozmezí od  $5 \cdot 10^{12}$  do  $10^{14} \text{ s}^{-1}$ , takže součin  $h\nu_B/kT$  nabývá hodnot cca. od 1 do 20 a korekční člen  $(1 - \exp(-h\nu_B/kT))$  nabývá hodnot cca od 0,6 do 1. Odtud vyplývá, že frekvenční faktor všech monomolekulárních reakcí by měl nabývat řádově hodnot od  $10^{12}$  do  $10^{14} \text{ s}^{-1}$  bez ohledu na aktuální strukturu reaktantu. To také odpovídá skutečnosti. Vyjímkou jsou např. intramolekulární cyklizace, při nichž hrají větší roli entropické efekty, neboť vznik aktivovaného komplexu vyžaduje příznivou konformaci molekuly reaktantu, jejíž nabytí nemusí být snadné.

## ODHADY STÉRICKÝCH FAKTORŮ BIMOLEKULÁRNÍCH REAKCÍ

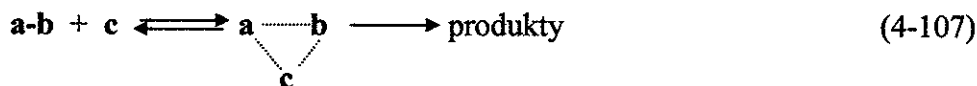
Přeměna dvou atomů na molekulu (4-96) je bimolekulární reakcí se stérickým faktorem  $p_s = 1$ . Vypočteme-li podle obecné rovnice (4-80 a) vztah pro rychlostní konstantu bimolekulární reakce strukturně složitějších částic,  $k^*$ , a ten vydělíme vztahem platným pro reakci dvou atomů, získáme vztah pro stérický faktor složitější reakce:

$$p_s = k_{\text{složitá}}^* / k_{\text{ab}}^* = k^* / k_{\text{ref}}^* \quad (4-105)$$

Pro přibližné výpočty nevyjadřujeme příslušné partiční funkce exaktně, jak to bylo prováděno při analýze reakce (4-96), nýbrž využíváme toho, že hodnoty partičních funkcí jednotlivých typů příspěvků se liší řádově a používáme rozlišení partičních funkcí pouze na této úrovni:  $q_t$ ,  $q_v$  a  $q_r$ , bez ohledu na typ částice, k níž se funkce vztahuje. Pro referenční rychlostní konstantu  $k_{\text{ab}}^* = k_{\text{ref}}^*$  získáme v tomto přiblížení následující výraz:

$$k_{\text{ref}}^* = \frac{kT}{h} \frac{q_t^3 q_r^2}{q_t^3 q_t^3} N_A V \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \frac{q_r^2}{q_t^3} N_A V \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (4-106)$$

Uvažujme nyní reakci biatomické molekuly **a-b** s atomem **c**, vedoucí přes nelineární aktivovaný komplex:



Reaktant **a-b** má tři translační, dva rotační (lineární molekula) a jeden vibrační stupeň volnosti; jeho úplná partiční funkce tedy bude:  $Q_{ab} = q_t^3 q_r^2 q_v$ . Reaktant **c** má jen tři translační stupně volnosti, takže  $Q_c = q_t^3$ . Aktivovaný komplex má tři translační, tři rotační (nelineární) a dva vibrační stupně volnosti ( $3N - 6 - 1$  za reaktivní vibraci;  $N = 3$ ), takže jeho úplná partiční funkce je:  $Q^\# = q_t^3 q_r^3 q_v^2$ . Z obecné rovnice (4-80 a) potom rezultuje vztah:

$$k^* = \frac{kT}{h} \frac{q_t^3 q_r^3 q_v^2}{q_t^3 q_r^2 q_v q_t^3} N_A V \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \frac{q_r q_v}{q_t^3} N_A V \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (4-108)$$

Nyní určíme stérický faktor uvažované reakce:

$$p_s = \frac{k^*}{k_{\text{ref}}^*} \cong \frac{\frac{kT}{h} \frac{q_r q_v}{q_t^3} N_A V \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right)}{\frac{kT}{h} \frac{q_r^2}{q_t^3} N_A V \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right)} = \frac{\frac{q_r q_v}{q_t^3}}{\frac{q_r^2}{q_t^3}} = \frac{q_v}{q_r} \cong 10^{-1} \text{ až } 10^{-2} \quad (4-109)$$

Při úpravě poslední rovnice byl záměrně zvolen ten postup, že v první fázi nebyly vykráceny partiční funkce, a to proto, aby vynikla ta skutečnost, že jediné s čím je nutno počítat jsou právě partiční funkce. Při přibližných výpočtech stérických faktorů bimolekulárních reakcí proto není nutno opisovat členy  $kT/h$ ,  $N_A V$  a exponenciálu a stačí vyhodnotit pouze partiční funkce s použitím vztahu:

$$p_s = \frac{k^*}{k_{\text{ref}}^*} \cong \frac{Q^\#}{Q_A Q_B} \frac{q_t^3}{q_r^2} \quad (4-110)$$

Navržený postup aplikujeme při určení stérického faktoru stejné reakce probíhající přes lineární aktivovaný komplex:



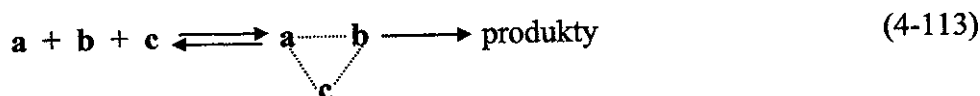
V tomto případě budou partiční funkce reaktantů stejné jako v případě předcházejícím a změní se pouze partiční funkce aktivovaného komplexu, který, protože je lineární, bude mít pouze dva rotační stupně volnosti a tedy tři vibrační stupně volnosti:  $Q^\# = q_t^3 q_r^2 q_v^3$ . Dosazením do (4-108) získáme vztah:

$$p_s \cong \frac{Q^\#}{Q_A Q_B} \frac{q_t^3}{q_r^2} = \frac{q_t^3 q_r^2 q_v^3}{q_t^3 q_r^2 q_v q_t^3} \frac{q_t^3}{q_r^2} = \frac{q_v^2}{q_r^2} \cong 10^{-2} \text{ až } 10^{-4} \quad (4-112)$$

Z výsledku je zřejmé, že reakce probíhající přes lineární tranzitní stav je stéricky náročnější než stejná reakce probíhající přes nelineární tranzitní stav, což lze intuitivně předpokládat. Stejným postupem lze odhadnout stérické faktory reakcí komplikovanějších molekul.

## TRIMOLEKULÁRNÍ REAKCE

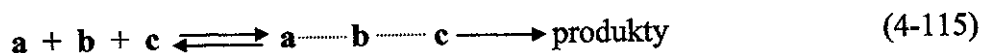
Nejjednodušší trimolekulární reakcí, která může sloužit jako referenční reakce pro výpočty stérických faktorů, je reakce tří atomů vedoucí přes nelineární aktivovaný komplex:



Vztahy pro partiční funkce tranzitního stavu i atomů již známe z předcházejícího odstavce; zbývá je jen dosadit do rovnice (4-80 c) platné pro trimolekulární reakce:

$$k_{\text{ref},3}^* \cong \frac{kT}{h} \frac{q_t^3 q_r^3 q_v^2}{q_t^3 q_t^3 q_t^3} (N_A V)^2 \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \frac{q_r^3 q_v^2}{q_t^6} (N_A V)^2 \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (4-114)$$

Bude-li aktivovaný komplex reakce tří atomů lineární, změní se pouze partiční funkce aktivovaného komplexu, a to tak, že jí ubude jedna rotační partiční funkce  $q_r$  a naopak přibude jedna vibrační partiční funkce  $q_v$ .



Pro rychlostní konstantu této reakce pak dostaneme výraz:

$$k^* \cong \frac{kT}{h} \frac{q_t^3 q_r^2 q_v^3}{q_t^3 q_t^3 q_t^3} (N_A V)^2 \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \frac{q_r^2 q_v^3}{q_t^6} (N_A V)^2 \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (4-114)$$

a pro její stérický faktor bude platit následující vztah:

$$p_s = \frac{k^*}{k_{\text{ref},3}^*} \cong \frac{\frac{q_r^2 q_v^3}{q_t^6}}{\frac{q_r^3 q_v^2}{q_t^6}} = \frac{q_v}{q_r} \cong 10^{-1} \text{ až } 10^{-2} \quad (4-115)$$

I při těchto výpočtech vystačíme s bilancováním partičních funkcí bez ostatních členů, které se stejně vykrátí.

## REAKCE S INVERZNÍ TEPLOTNÍ ZÁVISLOSTÍ RYCHLOSTNÍ KONSTANTY

Experimentálně bylo zjištěno, že reakce oxidu dusnatého s kyslíkem:



probíhá s kinetikou reakcí třetího řádu, že hodnota její rychlostní konstanty vzrůstá s klesající teplotou, a že hodnota jejího frekvenčního faktoru je velmi nízká, řádově  $10^{-3} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Při analýze této reakce lze předpokládat, že se jedná o trimolekulární elementární reakci tří biatomických molekul tvořících nelineární aktivovaný komplex



(lineární uspořádání šesti atomů je velmi nepravděpodobné). Partiční funkce reaktantů budou dány vztahem:  $Q_i = q_t^3 q_r^2 q_v$ . Pro partiční funkci aktivovaného komplexu bude platit vztah:  $Q^\ddagger = q_t^3 q_r^3 q_v^{11}$ . Dosazením do rovnice (4-80 c) tedy dostaneme:

$$k_3^* \cong \frac{kT}{h} \frac{q_t^3 q_r^3 q_v^{11}}{(q_t^3 q_r^2 q_v)^3} (N_A V)^2 \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \frac{q_v^9}{q_t^6 q_r^3} (N_A V)^2 \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (4-117)$$

Hodnota frekvenčního faktoru vypočtená z této rovnice exaktním způsobem, tj. s rozlišenými partičními funkcemi jednotlivých částic, je pro teploty kolem 300 K řádově shodná s experimentálně stanovenou hodnotou  $10^{-3} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Teplotní závislost této rychlostní konstanty lze analyzovat na základě teplotních závislostí partičních funkcí uvedených v Tabulce 4-1. Translační a rotační partiční funkce pro jeden stupeň volnosti jsou přímo úměrné  $T^{1/2}$ , takže součin  $q_t^6 q_r^3 \approx T^{9/2}$ . Teplotní závislost  $q_v$  závisí na hodnotě frekvence valenční vibrace; pro vibraci s vlnočtem  $1000 \text{ cm}^{-1}$  je její frekvence  $\nu \cong 3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  a hodnota  $q_v \cong 1$  na teplotě závisí jen málo. Ještě musíme vzít v úvahu člen  $kT/h$  a pro rychlostní konstantu  $k_3^*$  dostaneme následující odhad její teplotní závislosti:

$$k_3^* \approx \frac{q_v^9(T) \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right)}{T^{7/2}} \quad (4-118)$$

který pro  $\Delta E_0 \rightarrow 0$  a  $q_v \rightarrow 1$  postulují možnost inverzní teplotní závislosti rychlostní konstanty až do limitní míry dané vztahem  $k_3^* \approx T^{-7/2}$ . Teplotní závislost (4-118) vysvětlující inverzní teplotní závislost reakce spolu se shodou mezi teoretickou a experimentální hodnotou frekvenčního faktoru svědčí ve prospěch hypotézy, že reakce NO s  $\text{O}_2$  je trimolekulární elementární reakcí.

#### 4.4 STOCHASTICKÉ ODVOZENÍ RYCHLOSTNÍ ROVNICE

Rychlostní rovnici elementární reakce, nikoli však vztah pro její rychlostní konstantu(!), lze odvodit i stochastickým způsobem, tj. s použitím matematické teorie pravděpodobnosti.

Uvažujme monomolekulární přeměnu částice B (disociaci, přesmyk, cyklizaci, otevření cyklu). Nechť pravděpodobnost  $p_B$ , že částice B v následujícím infinitezimálním časovém intervalu  $dt$  zanikne je přímo úměrná délce tohoto intervalu:

$$p_B = k\Delta t \quad (\text{pravděpodobnost zániku B}) \quad (4-119)$$

Potom pravděpodobnost, že částice tento časový interval "přežije" je rovna:

$$1 - p_B = 1 - k\Delta t. \quad (\text{pravděpodobnost "přežití" B}) \quad (4-120)$$

- Má-li částice "přežít" dva časové intervaly  $\Delta t$ , musí současně přežít první i druhý interval; pravděpodobnost přežití po dobu dvou intervalů  $\Delta t$  je tedy rovna součinu dílčích pravděpodobností  $(1 - p_B)$ , tj.

$$(1 - k\Delta t)^2 \quad (\text{pravděpodobnost přežití dvou intervalů } \Delta t)$$

- Analogicky, pravděpodobnost, že částice zůstane zachována i po uplynutí tří infinitezimálních intervalů  $\Delta t$  je rovna  $(1 - k\Delta t)^3$  atd., takže pravděpodobnost, že částice zůstane zachována po uplynutí  $n$  infinitezimálních intervalů  $\Delta t$  je rovna:

$$(1 - k\Delta t)^n \quad (\text{přežití } n \text{ intervalů } \Delta t) \quad (4-121)$$

Má-li částice přežít po dobu celkovou  $t$ , je počet infinitezimálních intervalů  $\Delta t$ , po které musí zůstat zachována dán vztahem:

$$n = t/\Delta t \quad (4-122)$$

Dosazením ze (4-122) do (4-121) dostaneme pro pravděpodobnost zachování jedné částice B po dobu  $t$  vztah:

$$(1 - k\Delta t)^{(t/\Delta t)} \quad (4-123)$$

Protože předpoklad, že  $p_B = k\Delta t$  může přesně platit jen pro infinitezimálně malé časové intervaly  $\Delta t \rightarrow 0$ , platí předchozí rovnice přesně jen v limitě pro  $\Delta t \rightarrow 0$ :

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} (1 - k\Delta t)^{(t/\Delta t)} = e^{-kt} \quad (4-124)$$

neboť takto je definována matematická funkce exponenciála.

Uvažujme nyní soustavu obsahující na počátku sledování  $N_B^0$  částic B, z nichž každá se z hlediska pravděpodobnosti svého zachování po dobu  $t$  řídí rovnicí (4-124). Potom po uplynutí doby  $t$  bude počet částic B v soustavě,  $N_B$ , roven  $N_{B,0}$  násobku pravděpodobnosti přežití jedné této částice, takže bude platit:

$$N_B = N_B^0 e^{-kt} \quad (4-125)$$

Odtud po vydělení obou stran rovnice Avogadrovou konstantou a objemem soustavy dostaneme důvěrně známý vztah:

$$c_B = c_B^0 e^{-kt} \quad (4-126)$$

který není ničím jiným než integrovanou rychlostní rovnicí monomolekulárních reakcí, resp. reakcí prvního řádu.