

#### Úloha 4-23 Rychlostní konstanta z teorie aktivovaného komplexu

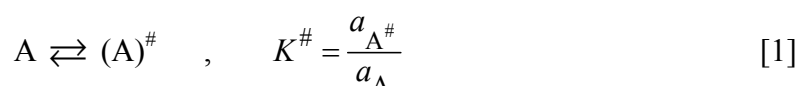
Rozklad tetramethylsilanu v plynné fázi probíhá jako reakce prvního řádu, pro kterou udává literatura hodnoty aktivační energie  $E_V^* = 330 \text{ kJ mol}^{-1}$  a aktivační entropie  $\Delta S^\ddagger = 10,5 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}$ , obojí při 950 K. Pomocí teorie aktivovaného komplexu vypočítejte hodnotu rychlostní konstanty. Jaké chyby (v %) byste se dopustili, kdybyste předpokládali, že aktivační entropie má nulovou hodnotu?

$$[k = 1,361 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} ; -71,7 \%]$$

#### Řešení:

##### *Teorie aktivovaného komplexu*

Aktivovaný komplex je v rovnováze s výchozími látkami:



Řídící děj - rozpad aktivovaného komplexu. Aktivovaný komplex se rozpadne, když se jedna z vibrací přemění na translaci, tj. zruší se vazba, která drží komplex pohromadě. Frekvence této valenční vibrace je tedy frekvencí rozpadu komplexu  $\nu$ . Celková reakční rychlost = rychlost rozpadu aktivovaného komplexu,  $A^\ddagger \rightarrow$  produkty, tj. součin jeho aktivity a frekvence rozpadu

$$r = a_{A^\ddagger} \cdot \nu. \quad [2]$$

Limitní hodnota energie vibrace podle ekvipartičního principu:  $\epsilon = k_B T$ ; podle Planckova zákona je energie kvantována po násobcích kvanta  $\epsilon = h \nu$ .

$$\nu = \frac{k_B T}{h}. \quad [3]$$

$$r = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\ddagger \cdot a_C \quad [4]$$

Porovnáním s klasickou kinetickou rovnicí monomolekulární reakce,  $r = k \cdot a_A$  - **Eyringova rovnice**:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\ddagger \quad [5]$$

$$\text{kde} \quad -R T \ln K^\ddagger = \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad [6]$$

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

Vztah mezi aktivační entalpií  $\Delta H^\ddagger$  a aktivační energií  $E^*$ : porovnáním Arrheniovy rovnice

$$E^* = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad [9]$$

se vztahem [7], který zlogaritmujeme a zderivujeme:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^\ddagger}{dT} \quad [10]$$

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

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

$$\frac{E^*}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger - \Delta n^\ddagger RT}{RT^2} \Rightarrow \Delta H^\ddagger = E^* + (\Delta n^\ddagger - 1) \cdot RT \quad [12]$$

Rozklad tetramethylsilanu - reakce prvního řádu pro reakci prvního řádu,  $\Delta n^\# = 1 - 1 = 0$   
 $\Delta H^\# = E^\# + (\Delta n^\# - 1) \cdot RT = 330000 - 8,314 \cdot 950 = 322101,7 \text{ J (mol X}^\#\text{)}^{-1}$

$$k = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 950}{6,625 \cdot 10^{-34}} \cdot \exp\left(\frac{10,5}{8,314} - \frac{322101,7}{8,314 \cdot 950}\right) = 1,361 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

pro  $\Delta S^\# = 0$

$$k = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 950}{6,625 \cdot 10^{-34}} \cdot \exp\left(0 - \frac{322101,7}{8,314 \cdot 950}\right) = 3,8493 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta = 100 \cdot \frac{3,8493 \cdot 10^{-5} - 1,361 \cdot 10^{-4}}{1,361 \cdot 10^{-4}} = -71,72 \%$$