

Úloha 4-24 Rychlostní konstanta z teorie aktivovaného komplexu

Vypočítejte rychlostní konstantu rozkladu dimethyletheru v ideální plynné fázi (reakce prvního řádu) při 777 K. Znáte hodnotu experimentální aktivační energie, $E_V^* = 245 \text{ kJ mol}^{-1}$ a hodnotu aktivační entropie, $\Delta S^\ddagger = 1,05 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}$.

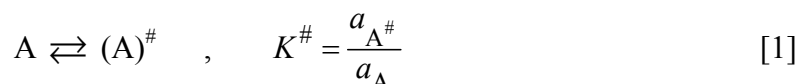
$$[k = 1,688 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}]$$

Řešení:

reakce: $A \rightarrow \text{produkty}$

Teorie aktivovaného komplexu

Aktivovaný komplex je v rovnováze s výchozími látkami:



Řídící děj - rozpad aktivovaného komplexu. Aktivovaný komplex se rozpadne, když se jedna z vibračních přeměn na translaci, tj. zruší se vazba, která drží komplex pohromadě. Frekvence této valenční vibrace je tedy frekvencí rozpadu komplexu ν . Celková reakční rychlost = rychlost rozpadu aktivovaného komplexu, $A^\ddagger \rightarrow \text{produkty}$, 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**:

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

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

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

Vztah mezi aktivační entalpií ΔH^\ddagger a aktivační energií E^* : porovnáním Arrheniovy rovnice

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

se vztahem [7], který zlogaritmuje 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,

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

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

$$\Delta H^\ddagger = E^* + (\Delta n^\ddagger - 1) \cdot RT$$

$$\text{Reakce 1. řádu : } \Delta n^\ddagger = 1 - 1 = 0$$

$$\Delta H^\ddagger = 245000 - 8,314 \cdot 777 = 238540 \text{ J (mol X}^\ddagger\text{)}^{-1}$$

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

$$k = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 777}{6,625 \cdot 10^{-34}} \cdot \exp\left(\frac{1,05}{8,314} - \frac{238540}{8,314 \cdot 777}\right) = 1,688 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

konstanta k z teorie aktivovaného komplexu platí v rovnici $-\frac{d(c_A / c^{\text{st}})}{d\tau} = k \cdot \frac{c_A}{c^{\text{st}}}$

$k = k_c$ v rovnici $-\frac{dc_A}{d\tau} = k_c \cdot c_A$