

#### Úloha 4-26 Teorie aktivovaného komplexu – výpočet aktivačních parametrů

Pro kinetiku syntézy kyseliny jodovodíkové v plynné fázi jsou výsledky vyjádřeny vztahem

$$k_c / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 2 \cdot 10^{11} \cdot \exp \left( -\frac{167360}{RT} \right)$$

v němž je aktivační energie uvedena v J/mol. Za předpokladu ideálního chování vypočítejte hodnoty aktivačních parametrů  $\Delta U^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  a  $\Delta S^\ddagger$  při teplotě 1100 K pro standardní stav:  $c^\text{st} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

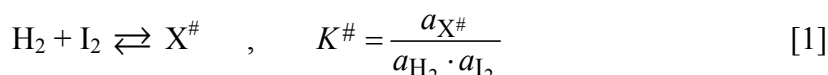
$$[\Delta U^\ddagger = 158,2 \text{ kJ (mol X}^\ddagger)^{-1}; \Delta H^\ddagger = 149,07 \text{ kJ (mol X}^\ddagger)^{-1}; \Delta S^\ddagger = -56,046 \text{ J K}^{-1} \text{ (mol X}^\ddagger)^{-1}]$$

#### Řešení:

Z rozměru rychlostní konstanty: reakce  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2 \text{ HI}$  je druhého řádu

##### **Teorie aktivovaného komplexu:**

Aktivovaný komplex je v rovnováze s výchozími látkami:



Řídící děje - 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,  $\text{X}^\ddagger \rightarrow \text{produkty}$ , tj. součin jeho aktivity a frekvence rozpadu

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

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

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

$$r = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\ddagger \cdot a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{I}_2} \quad [4]$$

Porovnání s klasickou kinetickou rovnicí bimolekulární reakce,  $r = k \cdot a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{I}_2}$  - **Eyringova rovnice:**

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

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

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

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

$$E^* = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad [8]$$

se vztahem [7], který zlogaritmujeme a zderivujeme:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^\ddagger}{dT} \quad [9]$$

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

$$\left( \frac{\partial \ln K^\ddagger}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} \quad [10]$$

$$\text{kde} \quad \Delta U^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta(pV)^\ddagger \quad [11]$$

Ze vztahů [9] až [12] (za předpokladu ideálního chování) plyne

$$\Delta H^\# = E^* - RT + \Delta(pV)^\# = E^* - RT + \Delta n^\# \cdot RT \quad [12]$$

( $\Delta n^\#$  je změna látkového množství při aktivaci).

$$\Delta H^\# = E^* + (\Delta n^\# - 1) \cdot RT \quad [13]$$

Pro reakci druhého řádu,  $\Delta n^\# = 1 - 2 = -1$

$$\Delta H^\# = E^* - 2 \cdot RT \quad [14]$$

$$\left. \begin{array}{l} k \text{ platí v rovnici} \\ [c_A] = \text{mol dm}^{-3} \quad (c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}) \\ \text{zadaná } k_c \end{array} \right\} \begin{array}{l} -\frac{d(c_A / c^{\text{st}})}{d\tau} = k \cdot \left(\frac{c_A}{c^{\text{st}}}\right)^2 \\ -\frac{dc_A}{d\tau} = k_c \cdot c_A^2 \end{array} \quad k = k_c \cdot c^{\text{st}}$$

$$k = k_c \cdot c^{\text{st}} = 2 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{167360}{8,314 \cdot 1100}\right) = 2256,73 \text{ s}^{-1}$$

$$[(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \cdot (\text{mol dm}^{-3}) = \text{s}^{-1}]$$

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

Reakce 2.řádu :  $\Delta n^\# = 1 - 2 = -1$

$$\Delta H^\# = E^* - (1 - (-1)) \cdot RT = 167360 - 2 \cdot 8,314 \cdot 1100 = 149069,2 \text{ J (mol X}^\#)^{-1}$$

$$\Delta U^\# = \Delta H^\# - \Delta(pV)^\# = \Delta H^\# - \Delta n^\# RT = \Delta H^\# + RT = 149069,2 + 8,314 \cdot 1100 = 158214,6 \text{ J (mol X}^\#)^{-1}$$

Výpočet  $\Delta S^\#$  - ze vztahu [7]:

$$\Delta S^\# = R \cdot \ln \frac{k \cdot h}{k_B \cdot T} + \frac{\Delta H^\#}{T} = 8,314 \cdot \left( \ln(2256,73) - \ln \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1100}{6,625 \cdot 10^{-34}} \right) + \frac{149069,2}{1100}$$

$$\Delta S^\# = -56,046 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\#)^{-1}$$