

#### Úloha 4-30 Aktivační parametry z experimentální rychlostní konstanty

Experimentálním datům o hydrolýze benzensulfonátu v kapalně fázi, naměřeným v teplotním rozmezí 9 až 75°C, vyhovuje rovnice

$$\log k_c = -\frac{7064}{T} - 16,38 \cdot \log T + 59,22$$

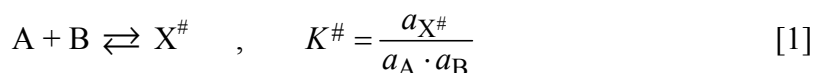
kde  $k_c$  je rychlostní konstanta v  $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ,  $T$  absolutní teplota v K. Vyjádřete vztahy pro teplotní závislosti aktivačních parametrů  $\Delta U^\#$ ,  $\Delta H^\#$ ,  $\Delta S^\#$  a  $\Delta C_V^\#$  pro standardní stav složka v ideálním roztoku o koncentraci  $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

$$\left[ \Delta U^\# = \Delta H^\# / (\text{kJ (mol X}^\#)^{-1}) = 135231 - 144,5 \cdot T; \Delta S^\# / (\text{J K}^{-1} (\text{mol X}^\#)^{-1}) = 791,65 - 144,5 \cdot \ln T; \right. \\ \left. \Delta C_V^\# = -144,5 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\#)^{-1} \right]$$

#### Řešení:

##### *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,  $X^\# \rightarrow$  produkty, tj. součin jeho aktivity a frekvence rozpadu

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

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

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

$$r = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\# \cdot a_A \cdot a_B \quad [4]$$

Porovnání s klasickou kinetickou rovnicí bimolekulární reakce,  $r = k \cdot a_A \cdot a_B$  - **Eyringova rovnice**:

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

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

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

Konstanta  $k$  platí v rovnici

$$\left. \begin{aligned} -\frac{d(c_A / c^{\text{st}})}{d\tau} &= k \cdot \left(\frac{c_A}{c^{\text{st}}}\right)^2 \\ -\frac{dc_A}{d\tau} &= k_c \cdot c_A^2 \end{aligned} \right\} \quad k = k_c \cdot c^{\text{st}}$$

$k_c$  platí v rovnici

Vztah mezi experimentální aktivační energií a aktivační entalpií:

$$\ln k_c = -\frac{7064 \cdot \ln 10}{T} - 16,38 \cdot \ln T + 59,22 \cdot \ln 10$$

$$\frac{d \ln k_c}{dT} = +\frac{7064 \cdot \ln 10}{T^2} - \frac{16,38}{T} = \frac{E^*}{RT^2}$$

Z teorie aktivovaného komplexu:  $k = k_c \cdot c^{\text{st}} = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\#$   $\rightarrow E^* = RT + \Delta U^\#$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{1}{T} + \left( \frac{\partial \ln K^\#}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U^\#}{RT^2} = \frac{RT + \Delta U^\#}{RT^2}$$

$$\Delta U^\# = E^* - RT = RT^2 \cdot \left( +\frac{7064 \cdot \ln 10}{T^2} - \frac{16,38}{T} \right) - RT = R \cdot 7064 \cdot \ln 10 - 16,38 \cdot RT - RT$$

$$\Delta U^\# / (\text{J (mol X}^\#)^{-1}) = \Delta H^\# = 135231 - 144,5 \cdot T$$

$$\Delta C_V^\# = \left( \frac{\partial \Delta U^\#}{\partial T} \right)_V = -144,5 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\#)^{-1}$$

Výpočet  $\Delta S^\#$

$$k = k_c \cdot c^{\text{st}} = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\#}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U^\# + \Delta(pV^\#)}{RT}\right)$$

$$\Delta(pV^\#) = 0 \text{ (reakce je v kapaln  fázi)}$$

$$\ln(k_c \cdot c^{\text{st}}) - \ln\left(\frac{k_B T}{h}\right) = \frac{\Delta S^\#}{R} - \frac{\Delta U^\#}{RT}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\# &= \left( R \cdot \ln(k_c \cdot c^{\text{st}}) - \ln \frac{k_B T}{h} \right) + \frac{\Delta U^\#}{T} = \\ &= R \cdot \left( -\frac{7064 \cdot \ln 10}{T} - 16,38 \cdot \ln T + 59,22 \cdot \ln 10 - \ln \frac{k_B T}{h} - 1 \right) + \frac{135231 - 144,5 \cdot T}{T} = \\ &= \cancel{\frac{135231}{T}} - 136,183 \cdot \ln T + 1133,69 - \underbrace{8,314 \cdot \ln \frac{1,38 \cdot 10^{-23}}{6,625 \cdot 10^{-34}}}_{197,538} - 8,314 \cdot \ln T - 1 + \cancel{\frac{135231}{T}} - 144,5 \end{aligned}$$

$$\Delta S^\# / (\text{J K}^{-1} (\text{mol X}^\#)^{-1}) = 791,65 - 144,497 \cdot \ln T$$