

7. ZÁVISLOST REAKČNÍ RYCHLOSTI NA TEPLITĚ

V soulase s experimentálními výsledky vystihl Arrhenius závislost reakční rychlosti na teplotě rovnicí

$$k = A \cdot \exp[-E_A/RT] \quad (0.1),$$

kde E_A je Arrheniova aktivační energie, A je frekvenční faktor a R universální plynová konstanta.

Podle srážkové teorie je nutným předpokladem reakce srážka dvou molekul. Ne však každá srážka je účinná, účinná je pouze ta, při níž se molekuly srážejí s dostatečnou energií, nutnou k přesunu vazeb. Minimální energie srážky, nutná pro průběh reakce, se nazývá aktivační energie E_a . S Arrheniovou aktivační energií je ve vztahu $E_A = E_a + RT/2$, ale protože $E_a \gg RT/2$, bývají E_a i E_A ztotožňovány. Arrheniova rovnice se tradičně pro další použití linearizuje, čímž nabývá tvaru

$$\ln k = \ln A - E_A/RT \quad (0.2).$$

V teorii absolutních reakčních rychlostí (Eyringova teorie) nověji nazývané teorií tranzitního stavu (TST) se předpokládá, že určujícím dějem je rovnováha mezi výchozími látkami a tzv. aktivovaným komplexem. Tato rovnováha je popsána rovnovážnou konstantou K^\ddagger , pro kterou platí:

$$k = \frac{RT}{Nh} \cdot K^\ddagger = k_B T/h \cdot K^\ddagger \quad (0.3),$$

kde N je Avogadrova konstanta, k_B Boltzmannova konstanta a h Planckova konstanta. Protože rovnovážnou konstantu je možno vyjádřit pomocí změny Gibbsovy energie aktivovaného komplexu, pro kterou platí:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (0.4),$$

je možno výsledný výraz pro závislost rychlostní konstanty na teplotě (Eyringova rovnice) psát ve tvaru

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (0.5),$$

respektive v linearizované podobě

$$\ln k = \ln\left(\frac{k_B T}{h}\right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (0.6),$$

kde ΔH^\ddagger a ΔS^\ddagger jsou aktivační entalpie a aktivační entropie. Derivujeme-li Arrheniovu i Eyringovu rovnici podle teploty a obě porovnáme, dostaneme vztah

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (0.7).$$

Společným řešením rovnic (0.2), (0.6) a (0.7) získáme vztah pro výpočet aktivační entropie:

$$\Delta S^\ddagger = R(\ln A - \ln\left(\frac{k_B T}{h}\right) - 1) \quad (0.8).$$

Úkol: Stanovte aktivační veličiny (E_a , ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger) hydratace acetanhydridu.

Experimentální vybavení: Konduktometr, vodivostní cela, termostat, stopky, acetanhydrid, 4 ks odměrná baňka o objemu 50 cm³, kádinka o objemu 50 cm³, pipeta dělená 10 cm³.

Pracovní postup: Při měření rychlosti postupujeme stejně jako v úloze *KONDUKTOMETRICKÉ STANOVENÍ RYCHLOSTNÍ KONSTANTY HYDRATACE ACETANHYDRIDU*. Měření provedeme pro 20, 25, 35 a 45 °C. Při teplotách 20 a 25 °C měříme 10x po 20 s, 5x po 1 minutě, 5x po 10 minutách a 2x po 20 minutách. Při teplotách 35 a 45 °C měříme 5x po 10 s, 5x po 20 s, 5x po 5 minutách, 2x po 10 minutách a 2x po 15 minutách. Poslední dvě hodnoty u každého měření by se neměly významně lišit. Pokud ano, pokračujeme v měření tak dlouho, až se hodnoty významně neliší.

Vyhodnocení: Z naměřených hodnot vypočítáme hodnoty rychlostních konstant podle úlohy **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** a zapíšeme je do tabulky (Tabulka 0-1).

Tabulka 0-1 Hodnoty rychlostní konstanty hydratace acetanhydridu pro různé reakční teploty

T / K	k / s ⁻¹
.....	
.....	

Máme-li k dispozici PC a vhodný software, vyhodnotíme nelineární závislost (0.1) nelineární regresí k (vysvětlovaná proměnná) proti T (vysvětlující proměnná). Neznámými parametry zde jsou E_A a A. Orientační výsledek lze získat i lineární regresí ln k proti 1/T podle linearizovaného vztahu (0.2). Ze směrnice $-E_A/R$ vyčíslíme E_A . Graficky znázorníme závislost $\ln k = f(1/T)$ a pro teplotu 298 K vypočítáme E_a , ΔS^\ddagger a ΔG^\ddagger .