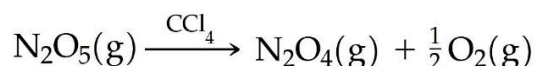


**Príklad:** Majme reakciu rozkladu oxidu dusičitého ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ), ktorá prebieha v  $\text{CCl}_4$  podľa rovnice:



Predpokladajme, že sme experimentálne určili rýchlostné konštanty charakterizujúce tempo reakcie pre rôzne teploty, čo uvádza nasledovná tabuľka.

| T (°C) | T (K) | k (s <sup>-1</sup> ) |
|--------|-------|----------------------|
| 0      | 273   | 8.16941E-07          |
| 25     | 298   | 3.9406E-05           |
| 35     | 308   | 0.000151268          |
| 45     | 318   | 0.000461321          |
| 55     | 328   | 0.001592456          |
| 65     | 338   | 0.004856518          |

Na základe uvedených dát a Arrheniovej rovnice vypočítajme aktivačnú energiu pre danú reakciu.

Riešenie:

Pre účel výpočtu je potrebné použiť hodnoty T v Kelvinoch. Následne vypočítame  $1/T$  (K<sup>-1</sup>) a prirodzené logaritmy (ln) k.

| T (K) | 1/T (K <sup>-1</sup> ) | k (s <sup>-1</sup> ) | ln k     |
|-------|------------------------|----------------------|----------|
| 273   | 0.003663               | 8.16941E-07          | -14.0177 |
| 298   | 0.003356               | 3.9406E-05           | -10.1416 |
| 308   | 0.003247               | 0.000151268          | -8.79646 |
| 318   | 0.003145               | 0.000461321          | -7.68142 |
| 328   | 0.003049               | 0.001592456          | -6.44248 |
| 338   | 0.002959               | 0.004856518          | -5.32743 |

Keď hodnoty ln k vynesieme na vertikálnej (zvislej) osi (y) a hodnoty  $1/T$  na horizontálnej (vodorovnej, x), zobrazené body by mali ležať na priamke (nemusia to platiť presne – keďže ide o experimentálne dáta mierne odchýlky sú akceptovateľné). Podľa Arrheniovej rovnice platí:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Rovnicu môžeme vyjadriť aj prostredníctvom rovnice priamky ( $y = mx + b$ ) tak, že čiastkové výrazy Arrheniovej rovnice dosadíme za členy rovnice priamky:

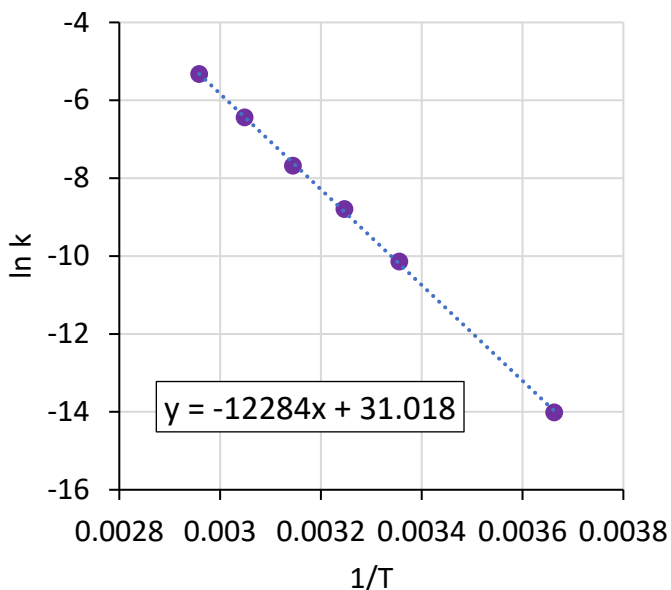
$$y = \ln k$$

$$m = -E_a/R \text{ je sklon}$$

$$x = 1/T$$

$$b = \ln A \text{ je priesečník s osou } y$$

Dáta  $1/T$  a  $\ln k$  môžeme zobrazíť v grafe v Exceli na osiach x a y, kde následne "klikneme" na zobrazené body a zvolíme možnosť pridať trendovú spojnicu, pričom v možnostiach zvolíme lineárny trend spojnice a zobrazenie rovnice v grafe. Týmto spôsobom získame rovnicu  $y = -12284x + 31.018$ , kde  $-12284 = m$ . Pre výpočet aktivačnej energie platí  $E_a = -m \times R$ , čiže  $E_a = -(-12284) \times 8.314$ , kde  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  čiže  $E_a = 102129.176 \text{ J mol}^{-1} \approx 102 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



Výpočet možno zrealizovať aj bez použitia Excelu na základe ktorejkoľvek dvojice bodov na priamke, kedy rozdiel medzi dvoma y hodnotami vydáme rozdielom medzi x hodnotami. Napr. v prípade prvej dvojice bude sklon daný  $(-14.0177 - (-10.1416)) / (0.003663 - 0.003356) = -3.8761 / 0.000307 = -12625.73$ . Opäť použijeme vzťah  $E_a = -m \times R$ , čiže  $E_a = -(-12625.73) \times 8.314$ , čím dostávame podobnú hodnotu ( $104,970.34 \text{ J mol}^{-1} \approx 105 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ako pri predchádzajúcom postupe. Ak by sme vypočítali pomery  $\Delta y / \Delta x$  pre všetky dvojice (celkovo je možné zostaviť 15 rôznych dvojíc) uvažovanej skupiny 6-ich bodov a vypočítali priemernú hodnotu  $\Delta y / \Delta x$  a tú následne vynásobili plynovou konštantou dostali by sme veľmi podobnú hodnotu ( $E_a = 101.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ako pri výpočte v Exceli.