

Domácí úkol:

1)

- Jaké efekty nejsou v Eyringově teorii aktivovaného komplexu zohledněny?
- Jakým způsobem lze tyto efekty do teorie zahrnout?
- Jak lze experimentálně určit aktivační entropii?
- Jaký je vztah mezi aktivační energií vystupující v Arrheniově výrazu pro rychlostní konstantu a Eyringovou aktivační volnou energií? Odvoďte.
- Jaké jsou experimentální indicie, že tunelování je významnou součástí chemické reakce.

2)

- Ukažte, že vibrační entropie molekuly se limitně blíží nekonečnu pro $\omega \rightarrow 0$ (ω je frekvence vibračního módu). Jaké důsledky to může mít, používáme-li harmonickou aproximaci pro velmi měkké módy?
- Jaké typy módů mají nízkou frekvenci (tj., $\omega \sim 0-400 \text{ cm}^{-1}$)?
- Jaký mají vliv vyšší vs. nižší frekvence na vibrační enthalpii. Vysvětlete.
- Jak byste spočítali vibrační módy a jejich frekvence?

3.

- Spočítejte redoxní (redukční) potenciál aniontu $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$ ve vodě při 298 K, pokud máte k dispozici teoretická data uvedená v tabulce. Absolutní potenciál standardní vodíkové elektrody je 4.28 eV:

Strukturní model	Ionizační potenciál [kJ/mol]	$\Delta(E_{\text{ZPE}} - RT \ln q_{\text{vib}} q_{\text{rot}} q_{\text{trans}})^{**}$ [kJ/mol]	$\Delta\Delta G_{\text{solv}}^{***}$ [kJ/mol]	Redoxní Potenciál [V]
$[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	-723.6	-4.8	1328.6	???
$[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ x $(\text{H}_2\text{O})_{18}$	-266.3	-14.5	815.3	???

*) single-point PBE/def2-TZVP výpočet na geometrii počítanou na úrovni BP86/def2-TZVP.

**) Získané z frekvenční analýzy provedené na úrovni BP86/def2-TZVP.

**) implicitní solvatační model COSMO-RS

- Porovnejte výsledky s experimentální hodnotou 0.86 V a diskutujte přesnost dvou modelů.
- Jak byste měřili změnu entropie spojenou s redoxním procesem?
- Vysvětlete veličinu $\Delta(E_{\text{ZPE}} - RT \ln q_{\text{vib}} q_{\text{rot}} q_{\text{trans}})$
- popište, jak byste počítali ionizační potenciál.