Úloha 4-27 Rychlostní konstanta z teorie aktivovaného komplexu

Pro rozklad azomethanu (reakce prvého řádu) při teplotě 605 K je známa experimentální hodnota aktivační energie, E_V^* = 251 kJ mol^{-1} a hodnota aktivační entropie, $\Delta S^{\#}$ = 45 J K^{-1} (mol X$^{\#}$)$^{-1}$ pro standardní stav c^{st} = 1 mol dm^{-3}. Vypočtěte rychlostní konstantu pro rovnici, v níž je reakční rychlost v mol m^{-3} s^{-1} vyjádřena jako funkce parciálních tlaků v Pa. Předpokládejte ideální chování.

[$k = 3{,}253 \cdot 10^{-10}$ mol m^{-3} Pa^{-1} s^{-1}]

Řešení:

Teorie aktivovaného komplexu

Aktivovaný komplex je v rovnováze s výchozími látkami:

$$\mathrm{A} \rightleftarrows (\mathrm{A})^{\#} \quad , \qquad K^{\#} = \frac{a_{\mathrm{A}^{\#}}}{a_{\mathrm{A}}} \qquad [1]$$

Řídící děj - 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 ν. Celková reakční rychlost = rychlost rozpadu aktivovaného komplexu, $\mathrm{A}^{\#} \rightarrow$ produkty , tj.součin jeho aktivity a frekvence rozpadu

$$r = a_{\mathrm{A}^{\#}} \cdot \nu . \qquad [2]$$

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

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

$$r = \frac{k_B\, T}{h} \cdot K^{\#} \cdot a_{\mathrm{A}} \qquad [4]$$

Porovnáním s klasickou kinetickou rovnicí monomolekulární reakce, $r = k \cdot a_{\mathrm{A}}$ - ***Eyringova rovnice***:

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

kde

$$-\boldsymbol{R}\, T \ln K^{\#} = \Delta G^{\#} = \Delta H^{\#} - T\, \Delta S^{\#} \qquad [6]$$

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

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

$$E^* = \boldsymbol{R}T^2 \frac{\mathrm{d} \ln k}{\mathrm{d}T} \qquad [9]$$

se vztahem [7], který zlogaritmujeme a zderivujeme:

$$\frac{\mathrm{d} \ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{T} + \frac{\mathrm{d} \ln K^{\#}}{\mathrm{d}T} \qquad [10]$$

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

$$\left(\frac{\partial \ln K^{\#}}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta U^{\#}}{\boldsymbol{R}T^2} = \frac{\Delta H^{\#} - \Delta (pV)^{\#}}{\boldsymbol{R}T^2} = \frac{\Delta H^{\#} - \Delta n^{\#} \boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{R}T^2} \qquad [11]$$

$$\frac{E^*}{\boldsymbol{R}T^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^{\#} - \Delta n^{\#} \boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{R}T^2} \quad \Rightarrow \quad \Delta H^{\#} = E^* + (\Delta n^{\#} - 1) \cdot \boldsymbol{R}T \qquad [12]$$

Konstanta k z teorie aktivovaného komplexu, (rovnice [7])

platí v rovnici $$-\frac{\mathrm{d}(c_\mathrm{A}/c^\mathrm{st})}{\mathrm{d}\tau} = k \cdot \frac{c_\mathrm{A}}{c^\mathrm{st}}$$

v zadané rovnici $$-\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{A}}{V\,\mathrm{d}\tau} = k'_p \cdot p_\mathrm{A} \qquad (p_\mathrm{A} = c_\mathrm{A}\,\boldsymbol{R}T)$$

$$k'_p = \frac{k}{\boldsymbol{R}T}$$

$T = 605$ K, $E^*_V = 251$ kJ mol^{-1} , $\Delta S^\# = 45$ J K^{-1} (mol X$^\#$)$^{-1}$

$$k'_p = \frac{k_B \cancel{T}}{h \cdot \boldsymbol{R}\cancel{T}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\#}{\boldsymbol{R}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\#}{\boldsymbol{R}T}\right) = \frac{1}{h \cdot \boldsymbol{N_A}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\#}{\boldsymbol{R}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\#}{\boldsymbol{R}T}\right)$$

$(\boldsymbol{R} = k_B \cdot \boldsymbol{N_A})$

Reakce 1.řádu : $\Delta n^\# = 1 - 1 = 0$

$\Delta H^\# = E^* - (1 - \Delta n^\#) \cdot \boldsymbol{R}T = 251000 - 8{,}314 \cdot 605 = 245970$ J (mol X$^\#$)$^{-1}$

$$k'_p = \frac{k_B \cancel{T}}{h \cdot \boldsymbol{R}\cancel{T}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\#}{\boldsymbol{R}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\#}{\boldsymbol{R}T}\right) = \frac{1}{h \cdot \boldsymbol{N_A}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\#}{\boldsymbol{R}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\#}{\boldsymbol{R}T}\right)$$

$$k'_p = \frac{1}{6{,}625 \cdot 10^{-34} \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}} \cdot \exp\left(\frac{45}{8{,}314} - \frac{245970}{8{,}314 \cdot 605}\right) = 3{,}253 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{mol\ m^{-3}\ Pa^{-1}\ s^{-1}}$$

$$\left[\frac{1}{(\mathrm{J\ s})\ \mathrm{mol}^{-1}} = (\mathrm{mol\ N^{-1}\ m^{-1}\ s^{-1}}) \cdot \mathrm{m^3} \cdot \mathrm{m^{-3}} = \mathrm{mol\ m^{-3}}\ \underbrace{(\mathrm{N^{-1}\ m^2})}_{\mathrm{Pa^{-1}}}\ \mathrm{s^{-1}}\right]$$