Úloha 4-29 Teplotní závislost aktivačních parametrů

Aktivační parametry prakticky jednosměrné dimerizační reakce **2 A (g) = B (g)** mají při teplotě 593 K tyto hodnoty:

$\Delta H^{\#} = 154$ kJ (mol X$^{\#}$)$^{-1}$, $\Delta S^{\#} = -106$ J K^{-1} (mol X$^{\#}$)$^{-1}$ a $\Delta C_p^{\#}$/(J K^{-1} (mol X$^{\#}$)$^{-1}$) = $-22 + 0{,}0011\cdot T$.

Vypočítejte hodnoty aktivační entalpie a aktivační entropie při teplotě 1000 K a při stejné teplotě hodnotu rychlostní konstanty pro závislost reakční rychlosti vyjádřené přírůstkem koncentrace B v mol dm^{-3} za sekundu na parciálním tlaku A v Pa,

$$\frac{dc_{\mathrm{B}}}{d\tau} = k_p' \cdot p_{\mathrm{A}}^2$$

Standardní stav je čistá plynná složka ve stavu ideálního plynu za teploty soustavy a standardního tlaku $p^{\mathrm{st}} = 101{,}3$ kPa.[$\Delta H^{\#} = 145{,}403$ kJ (mol X$^{\#}$)$^{-1}$, $\Delta S^{\#} = -117{,}06$ J K^{-1} (mol X$^{\#}$)$^{-1}$; $k'_p = 4{,}827\cdot 10^{-13}$ mol dm^{-3} Pa^{-2} s^{-1}]

Řešení:

$$\Delta H^{\#}(1000\ \mathrm{K}) = \Delta H^{\#}(593\ \mathrm{K}) + \int_{593}^{1000} \Delta C_p^{\#}\, dT =$$

$$= 154000 + (-22)\cdot(1000 - 593) + 0{,}0006\cdot(1000^2 - 593^2)$$

$\Delta H^{\#}(1000\ \mathrm{K}) = 145402{,}6$ J (mol X$^{\#}$)$^{-1}$

$$\Delta S^{\#}(1000\ \mathrm{K}) = \Delta S^{\#}(593\ \mathrm{K}) + \int_{593}^{1000} \frac{\Delta C_p^{\#}}{T}\, dT = -106 + (-22)\cdot \ln\frac{1000}{593} + 0{,}0011\cdot(1000 - 593)$$

$\Delta S^{\#}(1000\ \mathrm{K}) = -117{,}049$ J K^{-1} (mol X$^{\#}$)$^{-1}$

Teorie aktivovaného komplexu:

Aktivovaný komplex je v rovnováze s výchozími látkami:

$$2\,\mathrm{A} \rightleftarrows \mathrm{X}^{\#} \quad , \qquad K^{\#} = \frac{a_{\mathrm{X}^{\#}}}{a_{\mathrm{A}}^2} \qquad [1]$$

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 ν.

Celková reakční rychlost = rychlost rozpadu aktivovaného komplexu, X$^{\#}$ → produkty , tj.součin jeho aktivity a frekvence rozpadu

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

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

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

$$r = \frac{k_B\ T}{h} \cdot K^{\#} \cdot\ a_{\mathrm{A}}^{\ 2} \qquad [4]$$

Porovnání s klasickou kinetickou rovnicí bimolekulární reakce, $r = k\cdot a_{\mathrm{A}}^{\ 2}$ - ***Eyringova rovnice***:

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

kde

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

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

$T = 1000$ K

$$k = \frac{k_B\,T}{h}\cdot\exp\left(\frac{\Delta S^{\#}}{\boldsymbol{R}} - \frac{\Delta H^{\#}}{\boldsymbol{R}T}\right) = \frac{1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 1000}{6{,}625\cdot 10^{-34}}\cdot\exp\left(\frac{-117{,}049}{8{,}314} - \frac{145\,402{,}6}{8{,}314\cdot 1000}\right) = 0{,}4066\ \mathrm{s^{-1}}$$

Tato konstanta platí v rychlostní rovnici

$$\frac{\mathrm{d}(p_{\mathrm{A}}/p^{\mathrm{st}})}{(-2)\,\mathrm{d}\tau} = k\cdot\left(\frac{p_{\mathrm{A}}}{p^{\mathrm{st}}}\right)^{2} \qquad [8]$$

Pro vyjádření přírůstku koncentrace B, použijeme stavovou rovnici ideálního plynu a vezmeme v úvahu stechiometrii, podle níž platí

$$\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{A}}}{-2} = \frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{B}}}{+1} \quad\Rightarrow\quad \mathrm{d}p_{\mathrm{A}} = -2\,\mathrm{d}p_{\mathrm{B}} = -2\,\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}\cdot\boldsymbol{R}T \qquad [9]$$

Kombinací rovnic [8] a [9] dostaneme

$$\frac{(-2\,\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}\cdot\boldsymbol{R}T)}{(-2)\,\mathrm{d}\tau} = k\cdot\frac{p_{\mathrm{A}}^{2}}{p^{\mathrm{st}}} \qquad [10]$$

Rovnici [10] porovnáme se zadanou rovnicí

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}\tau} = k'_p\cdot p_{\mathrm{A}}^{2} \qquad [11]$$

$$k'_p = \frac{k}{p^{\mathrm{st}}\cdot\boldsymbol{R}T} = \frac{0{,}4066}{1{,}013\cdot 10^{5}\cdot 8{,}314\cdot 1000} = 4{,}827\cdot 10^{-10}\ \mathrm{mol\ m^{-3}\ Pa^{-2}\ s^{-1}}$$

$k'_p = 4{,}827\cdot 10^{-13}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}\ Pa^{-2}\ s^{-1}}$

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