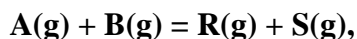


Úloha 4-28 Výpočet aktivačních parametrů

Kinetické a termodynamické chování ideálního plynného systému v němž za konstantního tlaku probíhá vratná reakce oboustranně druhého řádu



je vyjádřeno následujícími daty:

$k'_{p+}(230^\circ\text{C}) = 6,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $k'_{p+}(260^\circ\text{C}) = 2,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}$, standardní reakční entalpie a entropie jsou v uvažovaném teplotním intervalu konstantní a mají hodnoty $\Delta_r H^\ominus = 35,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $\Delta_r S^\ominus = -9,02 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Standardní stav: čistá složka ve stavu ideálního plynu při tlaku 101,325 kPa.

(b) Odvoďte rovnice pro teplotní závislosti rychlostních konstant přímé i zpětné reakce.

(a) Vypočítejte aktivační parametry ΔH^\ddagger a ΔS^\ddagger pro přímou a zpětnou reakci při teplotě 245°C (předpokládejte, že E^* a ΔS^\ddagger v uvedeném rozmezí teplot nezávisí na teplotě).

$$\left[\begin{array}{l} \text{(a) } \Delta H^\ddagger_+ = 92,948 \text{ kJ (mol X}^\ddagger)^{-1}; \Delta S^\ddagger_+ = 20,328 \text{ J K}^{-1} \text{ (mol X}^\ddagger)^{-1}; \\ \Delta H^\ddagger_- = 57,848 \text{ kJ (mol X}^\ddagger)^{-1}; \Delta S^\ddagger_- = 29,348 \text{ J K}^{-1} \text{ (mol X}^\ddagger)^{-1} \\ \text{(b) } k_{p+}/(\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 2,108 \cdot 10^6 \cdot \exp(-12216/T); \\ k_{p-}/(\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 6,237 \cdot 10^6 \cdot \exp(-7994/T) \end{array} \right]$$

Řešení:

Přímá i zpětná reakce jsou druhého řádu

Teorie aktivovaného komplexu:

Aktivovaný komplex je v rovnováze s výchozími látkami:

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} \rightleftharpoons \mathbf{X}^\ddagger, \quad K^\ddagger = \frac{a_{\mathbf{X}^\ddagger}}{a_{\mathbf{A}} \cdot a_{\mathbf{B}}} \quad [1]$$

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, $\mathbf{X}^\ddagger \rightarrow$ produkty, tj. součin jeho aktivity a frekvence rozpadu

$$r = a_{\mathbf{X}^\ddagger} \cdot \nu. \quad [2]$$

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

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

$$r = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\ddagger \cdot a_{\mathbf{A}} \cdot a_{\mathbf{B}} \quad [4]$$

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

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

kde

$$-R T \ln K^\ddagger = \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad [6]$$

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

Vztah mezi aktivační entalpií ΔH^\ddagger a aktivační energií E^* : porovnáním Arrheniovy rovnice

$$E^* = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad [9]$$

se vztahem [7], který zlogaritmujeme a zderivujeme:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^\ddagger}{dT} \quad [10]$$

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

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ddagger}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} \quad [11]$$

$$\text{kde} \quad \Delta U^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta(pV)^\ddagger \quad [12]$$

Ze vztahů [9] až [12] (za předpokladu ideálního chování) plyne

$$\Delta H^\ddagger = E^* - RT + \Delta(pV)^\ddagger = E^* - RT + \Delta n^\ddagger \cdot RT \quad [13]$$

(Δn^\ddagger je změna látkového množství při aktivaci).

$$\Delta H^\ddagger = E^* + (\Delta n^\ddagger - 1) \cdot RT \quad [14]$$

Pro reakci druhého řádu, $\Delta n^\ddagger = 1 - 2 = -1$

$$\Delta H^\ddagger = E^* - 2 \cdot RT \quad [15]$$

Vztahy mezi aktivační energií a aktivační entalpií pro přímou i zpětnou reakci

$$\Delta H_+^\ddagger = E_+^* - 2 RT$$

$$\Delta H_-^\ddagger = E_-^* - 2 RT$$

konstanty k_+ a k_- z teorie aktivovaného komplexu, (rovnice [7])

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E^*}{RT} + 2\right)$$

platí v rovnici

$$-\frac{d(p_A / p^{\text{st}})}{d\tau} = k_+ \cdot \frac{p_A}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{p_B}{p^{\text{st}}} - k_- \cdot \frac{p_R}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{p_S}{p^{\text{st}}}, \quad p_i = c_i RT$$

v zadané rovnici

$$\left. \begin{aligned} -RT \frac{dc_A}{d\tau} &= \frac{k_+}{p^{\text{st}}} \cdot p_A \cdot p_B - \frac{k_-}{p^{\text{st}}} \cdot p_R \cdot p_S \\ -\frac{dn_A}{V d\tau} &= k'_{p+} \cdot p_A \cdot p_B - k'_{p-} \cdot p_R \cdot p_S \end{aligned} \right\} \begin{aligned} k_+ &= k'_{p+} \cdot p^{\text{st}} \cdot RT \\ k_- &= k'_{p-} \cdot p^{\text{st}} \cdot RT \end{aligned}$$

Ze dvou zadaných hodnot k'_{p+} při dvou teplotách vypočteme aktivační entalpii a entropii přímé reakce,

$$T_1 = 503,15 \text{ K}, \quad k'_{p+}(T_1) = 6,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$T_2 = 533,15 \text{ K}, \quad k'_{p+}(T_2) = 2,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

a pomocí vztahů mezi reakčními a aktivačními veličinami

$$\Delta_r H^\ominus = 35,1 \text{ kJ mol}^{-1} = \Delta H_+^\ddagger - \Delta H_-^\ddagger$$

$$\Delta_r S^\ominus = -9,67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \Delta S_+^\ddagger - \Delta S_-^\ddagger$$

vypočteme aktivační entalpii a entropii zpětné reakce.

Úprava rovnice [7].

$$k_+ = k'_{p+} \cdot p^{\text{st}} \cdot RT = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_+^\#}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_+^*}{RT}\right) \cdot e^2$$

$$\ln k'_{p+} + \ln \frac{p^{\text{st}} \cdot R T' \cdot h}{k_B T'} = \frac{\Delta S_+^\#}{R} - \frac{E_+^*}{RT} + 2 \quad , \quad k_B = R/N_A$$

$$R \cdot \left[-2 + \ln k'_{p+} + \ln (p^{\text{st}} \cdot N_A \cdot h) \right] = \Delta S_+^\# - \frac{E_+^*}{T}$$

$$8,314 \cdot \left[-2 + \ln (6,02 \cdot 10^{-5}) + \ln (p^{\text{st}} \cdot N_A \cdot h) \right] = \Delta S_+^\# - \frac{E_+^*}{503,15}$$

$$8,314 \cdot \left[-2 + \ln (2,36 \cdot 10^{-4}) + \ln (p^{\text{st}} \cdot N_A \cdot h) \right] = \Delta S_+^\# - \frac{E_+^*}{533,15}$$

$$E_+^* = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{2,36 \cdot 10^{-4}}{6,02 \cdot 10^{-5}}}{\frac{1}{533,15} - \frac{1}{503,15}} = 101\,563,36 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta H_+^\# - \Delta H_-^\# = E_+^* - 2 RT - (E_-^* - 2 RT) = E_+^* - E_-^*$$

$$E_-^* = E_+^* - \Delta_r H^\ominus = 101563,36 - 35100 = 66463,36 \text{ J mol}^{-1}$$

$$T_3 = 518,15 \text{ K}$$

$$\Delta H_+^\# = E_+^* - 2 RT = 101\,563,36 - 2 \cdot 8,314 \cdot 518,15 = 92947,56 \text{ J (mol X}^\#)^{-1}$$

$$\Delta H_-^\# = E_-^* - 2 RT = 66\,463,36 - 2 \cdot 8,314 \cdot 518,15 = 57847,56 \text{ J (mol X}^\#)^{-1}$$

$$\Delta S_+^\# = 8,314 \cdot \left[-2 + \ln (6,02 \cdot 10^{-5} \cdot 101,325 \cdot 10^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,625 \cdot 10^{-34}) \right] + \frac{101563,36}{503,15}$$

$$\Delta S_+^\# / (\text{J K}^{-1} (\text{mol X}^\#)^{-1}) = 20,328 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\#)^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus = \Delta S_+^\# - \Delta S_-^\# \quad , \quad \Delta S_-^\#$$

$$\Delta S_-^\# = \Delta S_+^\# - \Delta_r S^\ominus = 20,328 - (-9,02) = 29,348 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\#)^{-1}$$

$$\begin{aligned} k'_{p+} &= \frac{\cancel{k_B} \cdot T' \cdot e^2}{p^{\text{st}} \cdot (\cancel{k_B} \cdot N_A) \cdot T' \cdot h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_+^\#}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_+^*}{RT}\right) = \\ &= \frac{e^2}{101,325 \cdot 10^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,625 \cdot 10^{-34}} \cdot \exp\left(\frac{20,328}{8,314}\right) \cdot \exp\left(\frac{101563,36}{8,314 \cdot T}\right) \\ &\quad \left[\frac{1}{\text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (\text{J s})} = \frac{1}{\text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (\text{Pa m}^{-3} \text{ s})} \right] \end{aligned}$$

$$k'_{p+} / (\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 2,1077 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{12215,9}{T}\right)$$

$$\begin{aligned} k'_{p-} &= \frac{\cancel{k_B} \cdot T' \cdot e^2}{p^{\text{st}} \cdot (\cancel{k_B} \cdot N_A) \cdot T' \cdot h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_-^\#}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_-^*}{RT}\right) = \\ &= \frac{e^2}{101,325 \cdot 10^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,625 \cdot 10^{-34}} \cdot \exp\left(\frac{29,348}{8,314}\right) \cdot \exp\left(\frac{66463,36}{8,314 \cdot T}\right) \end{aligned}$$

$$k'_{p-} / (\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 6,2371 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{7994,15}{T}\right)$$