

Úloha 4-25 Rychlostní konstanta z teorie aktivovaného komplexu

Rozklad methylazidu (CH_3N_3) probíhá jako reakce prvního řádu, pro kterou literatura udává hodnotu aktivační energie $E_V^* = 182 \text{ kJ mol}^{-1}$ a aktivační entropie $\Delta S^\ddagger = 34 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}$ při 500 K pro standardní stav $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Vypočítejte rychlostní konstantu pro rovnici vyjadřující závislost reakční rychlosti v $\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ na parciálním tlaku methylazidu v Pa. Předpokládejte ideální chování plynné fáze.

$$[k = 3,94 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}]$$

Řešení:

označení: $(\text{CH}_3\text{N}_3) \equiv \text{A}$

Teorie aktivovaného komplexu

Aktivovaný komplex je v rovnováze s výchozími látkami:

$$\text{A} \rightleftharpoons (\text{A})^\ddagger, \quad K^\ddagger = \frac{a_{\text{A}^\ddagger}}{a_{\text{A}}} \quad [1]$$

Řídicí 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, $\text{A}^\ddagger \rightarrow \text{produkty}$, tj. součin jeho aktivity a frekvence rozpadu

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

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

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

$$r = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\ddagger \cdot a_{\text{C}} \quad [4]$$

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

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

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

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

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,

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

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

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

$$\left. \begin{array}{l} \text{platí v rovnici} \\ \text{v zadané rovnici} \end{array} \right\} \begin{array}{l} -\frac{d(c_A / c^{\text{st}})}{d\tau} = k \cdot \frac{c_A}{c^{\text{st}}} \\ -\frac{dn_A}{V d\tau} = k'_p \cdot p_A \\ (p_A = c_A RT) \end{array} \quad k'_p = \frac{k}{RT}$$

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

$$(R = k_B \cdot N_A)$$

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

$$\Delta H^\# = 182000 - 8,314 \cdot 500 = 177843 \text{ J (mol X}^\#\text{)}^{-1}$$

$$k'_p = \frac{1}{6,625 \cdot 10^{-34} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} \cdot \exp\left(\frac{34}{8,314} - \frac{177843}{8,314 \cdot 500}\right) = 3,938 \cdot 10^{-8} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

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