Aktiválási paraméterek

6. óra

Órai feladatok

0) (Előző gyakorlatról) Az alábbi nyomásfüggő reakció sebességi együtthatóját vizsgáljuk:

$$C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$$

A reakció végtelen nagy nyomásra extrapolált sebességi együtthatója 1 atm nyomáson és 800 K-en $4{,}52 \cdot 10^{10}\ s^{-1}$. Mekkora az unimolekulás reakció 0 nyomásra extrapolált sebességi együtthatója a Lindemann-modell szerint, ha az unimolekulás sebességi együttható ezen körülmények között a végtelen nagy nyomásra extrapolált sebességi együttható 91,5%-a?
($k_0 = 3{,}19 \cdot 10^{16}\ cm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}$)

1) Az alábbi unimolekulás reakciót vizsgáljuk:

$$A \rightarrow \text{termék(ek)}$$

A reakció sebességi együtthatója 1000 K-en $8{,}29 \cdot 10^{11}\ s^{-1}$, 1100 K-en pedig $2{,}25 \cdot 10^{12}\ s^{-1}$. Mekkora a reakció aktiválási entalpiája és aktiválási entrópiája a vizsgált hőmérséklettartományban, ha feltételezzük, hogy azok hőmérsékletfüggetlenek?
($\Delta_r H^\ddagger = 82{,}6\ kJ\,mol^{-1}$, ($\Delta_r S^\ddagger = 55{,}8\ J\,mol^{-1}\,K^{-1}$)

Elméleti összefoglaló

Aktiválási paraméterek meghatározása *unimolekulás* reakciók esetén

TST szerint: $k = k^\ddagger K^\ddagger = \frac{k_B T}{h}\left(\frac{q^{\ddagger\Theta}}{q_A{}^{\Theta}}\right)\cdot\exp\left(-\frac{\Delta_r E_0{}^\ddagger}{RT}\right)$, ahol $K^\ddagger = \left(\frac{q^{\ddagger\Theta}}{q_A{}^{\Theta}}\right)\cdot\exp\left(-\frac{\Delta_r E_0{}^\ddagger}{RT}\right)$

Egyensúlyi állandókra $K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\Theta}{RT}\right)$, így $K^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}\right)$.

Ekkor: $k = \frac{k_B T}{h}\cdot\exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}\right)$, ami $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ alapján:

$$k = \frac{k_B T}{h}\cdot\exp\left(-\frac{\left(\Delta_r H^\ddagger - T\Delta_r S^\ddagger\right)}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h}\cdot\exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT}\right)\cdot\exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}\right).$$

Az egyenlet oldalainak természetes alapú logaritmusát véve (ügyelve a mértékegységekre!):

$$\ln k = \ln\left(\frac{k_B T}{h}\right) - \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}$$

Két különböző hőmérsékleten ismerve a sebességi együtthatót meghatározható az aktiválási entalpia $\left(\Delta_r H^\ddagger\right)$ és az aktiválási entrópia $\left(\Delta_r S^\ddagger\right)$ értéke, feltételezve, hogy azok hőmérsékletfüggetlenek a vizsgált tartományban.

Aktiválási paraméterek meghatározása *bimolekulás* reakciók esetén

TST szerint: $k^{\ddagger} = \frac{k_B T}{h} \frac{k_B T}{p^{\Theta}} \left(\frac{q^{\ddagger\Theta}}{q_A{}^{\Theta} q_B{}^{\Theta}} \right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r E_0{}^{\ddagger}}{RT} \right)$, ahol $K^{\ddagger} = \left(\frac{q^{\ddagger\Theta}}{q_A{}^{\Theta} q_B{}^{\Theta}} \right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r E_0{}^{\ddagger}}{RT} \right)$

Egyensúlyi állandókra $K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\Theta}}{RT} \right)$, így $K^{\ddagger} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\ddagger}}{RT} \right)$.

Ekkor: $k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{k_B T}{p^{\Theta}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\ddagger}}{RT} \right)$, ami $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ alapján:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{k_B T}{p^{\Theta}} \cdot \exp\left(-\frac{\left(\Delta_r H^{\ddagger} - T\Delta_r S^{\ddagger} \right)}{RT} \right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{k_B T}{p^{\Theta}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r H^{\ddagger}}{RT} \right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r S^{\ddagger}}{R} \right).$$

Az egyenlet oldalainak természetes alapú logaritmusát véve (ügyelve a mértékegységekre!):

$$\ln k = \ln\left(\frac{k_B T}{h} \right) + \ln\left(\frac{k_B T}{p^{\Theta}} \right) - \frac{\Delta_r H^{\ddagger}}{RT} + \frac{\Delta_r S^{\ddagger}}{R}$$

Két különböző hőmérsékleten ismerve a sebességi együtthatót meghatározható az aktiválási entalpia $\left(\Delta_r H^{\ddagger} \right)$ és az aktiválási entrópia $\left(\Delta_r S^{\ddagger} \right)$ értéke, feltételezve, hogy azok hőmérsékletfüggetlenek a vizsgált tartományban.

Az unimolekulás reakcióknál látott levezetéshez képest az eltérést a $\frac{k_B T}{p^{\Theta}}$ tényező, a standard molekuláris térfogat a TST-elméletben való megjelenése okozza.