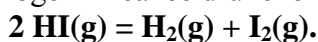


Úloha 4-21 Rychlostní konstanta ze srážkové teorie

Rozklad jodovodíku probíhá jako homogenní reakce druhého řádu podle stechiometrické rovnice



Bylo zjištěno, že v teplotním rozmezí 556 až 781 K má aktivační energie této reakce hodnotu 186,6 kJ mol⁻¹. Z tohoto experimentálního údaje a hodnoty kolizního průměru $\sigma = 0,35$ nm pro molekulu jodovodíku vypočítejte na základě jednoduché srážkové teorie hodnotu rychlostní konstanty při teplotě 629 K a porovnejte s experimentální hodnotou $k_c = 3,02 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$[k_{c, \text{teorie}} = 3,371 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} ; 100 (k_{c, \text{teorie}} - k_{c, \text{exp}}) / k_{c, \text{exp}} = 11,6 \%]$$

Řešení:

Počet molekul, které zreagovaly bimolekulární reakcí **B + C = produkty** za jednotku času v jednotce objemu:

$$-\frac{dN_C}{d\tau} = -\frac{dN_B}{d\tau} = Z_{BC} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [1]$$

E_a - aktivační energie reakce, Z_{BC} - kolizní frekvence - počet binárních srážek za jednotku času v jednotce objemu:

$$Z_{BC} = N_B \cdot N_C \cdot \sigma_{BC}^2 \cdot \left(\frac{8\pi \cdot k_B \cdot T}{\mu}\right)^{1/2} \quad [2]$$

N_B a N_C jsou počty molekul druhu B a druhu C v jednotce objemu, k_B Boltzmannova konstanta σ_{AB} srážkový průměr, μ je redukovaná hmotnost

$$\mu = \frac{m_B \cdot m_C}{m_B + m_C} = \frac{(M_B / N_A) \cdot (M_C / N_A)}{(M_B / N_A) + (M_C / N_A)} = \frac{1}{N_A} \cdot \frac{M_B \cdot M_C}{M_B + M_C} \quad [3]$$

(m_i - hmotnosti molekul, M_i molární hmotnosti druhů B a C, N_A Avogadrova konstanta).

Rychlostní rovnice druhého řádu $-\frac{dc_B}{d\tau} = -\frac{dc_C}{d\tau} = k_c \cdot c_B \cdot c_C$

v termínech koncentrací vyjádřených počtem molekul v jednotce objemu

$$-\frac{1}{N_A} \frac{dN_B}{d\tau} = -\frac{1}{N_A} \frac{dN_C}{d\tau} = k_c \cdot \frac{N_B}{N_A} \cdot \frac{N_C}{N_A} \quad [4]$$

$$Z [1] \text{ až } [4] \quad k_c = N_A \cdot \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{1/2} \cdot \sigma_{BC}^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [5]$$

$$\left[\text{mol}^{-1} \left(\frac{(\text{J molekula}^{-1} \text{ K}^{-1}) \text{ K}}{\text{kg molekula}^{-1}} \right)^{1/2} \cdot \text{m}^2 = \text{mol}^{-1} \left(\frac{\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}}{\text{kg}} \right)^{1/2} \cdot \text{m}^2 = \text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \right]$$

$k_B = R/N_A$, $M = \mu \cdot N_A$, mezi dvěma stejnými druhy molekul je $\mu = m/2$, $\sigma_{BC} = \sigma_B = \sigma_C = \sigma$

$$k_c = N_A \cdot \left(\frac{16\pi RT}{M}\right)^{1/2} \cdot \sigma^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [6]$$

$T = 629 \text{ K}$, $E_a = 186,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $M_{\text{HI}} = 126,9 + 1,008 = 127,908 \text{ g mol}^{-1} = 127,908 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$
 $\sigma = 0,35 \text{ nm} = 0,35 \cdot 10^{-9} \text{ m}$

$$k_c = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot \left(\frac{16 \cdot \pi \cdot 8,314 \cdot 629}{127,908 \cdot 10^{-3}} \right)^{1/2} \cdot (0,35 \cdot 10^{-9})^2 \cdot \exp \left(-\frac{186\,600}{8,314 \cdot 629} \right)$$

$$k_{c, \text{ teorie}} = 3,3708 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{c, \text{ exp}} = 3,02 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 3,02 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$100 \cdot (k_{c, \text{ teorie}} - k_{c, \text{ exp}}) / k_{c, \text{ exp}} = 100 \cdot (3,3708 \cdot 10^{-8} - 3,02 \cdot 10^{-8}) / 3,02 \cdot 10^{-8} = 11,62 \%$$