

Úloha 4-22 Sterický faktor srážkové teorie

Pro reakci mezi atomárním vodíkem a acetylenem byly naměřeny tyto hodnoty rychlostních konstant:

T/K	277,5	372,3
$k_c / (\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$2,19 \cdot 10^{-14}$	$4,74 \cdot 10^{-14}$

Vypočítejte aktivační energii E_a , odvoďte vztah pro teplotní závislost předexponenciálního faktoru a sterického faktoru. Střední srážkový průměr reagujících molekul je 0,272 nm.

$$[E_a = 6996 \text{ J mol}^{-1} ; A_{\text{teor}} / (\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 2,06693 \cdot 10^7 \cdot T^{1/2} ; P = 13237 \cdot T^{-1/2}]$$

Řešení:

Počet molekul, které zreagovaly bimolekulární reakcí $\text{H} + \text{Ac} \rightarrow \text{produkty}$ ($\text{Ac} \equiv \text{C}_2\text{H}_2$) za jednotku času v jednotce objemu:

$$-\frac{dN_{\text{H}}}{d\tau} = -\frac{dN_{\text{Ac}}}{d\tau} = Z_{\text{HAc}} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [1]$$

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

$$Z_{\text{HAc}} = N_{\text{H}} \cdot N_{\text{Ac}} \cdot \sigma_{\text{HAc}}^2 \cdot \left(\frac{8\pi \cdot k_B \cdot T}{\mu}\right)^{1/2} \quad [2]$$

N_{H} a N_{Ac} jsou počty molekul druhu H a druhu Ac v jednotce objemu, k_B Boltzmannova konstanta σ_{HAc} srážkový průměr, μ je redukovaná hmotnost

$$\mu = \frac{m_{\text{H}} \cdot m_{\text{Ac}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Ac}}} = \frac{(M_{\text{H}} / N_A) \cdot (M_{\text{Ac}} / N_A)}{(M_{\text{H}} / N_A) + (M_{\text{Ac}} / N_A)} = \frac{1}{N_A} \cdot \frac{M_{\text{H}} \cdot M_{\text{Ac}}}{M_{\text{H}} + M_{\text{Ac}}} \quad [3]$$

(m_i - hmotnosti molekul, M_i molární hmotnosti druhů H a Ac, N_A Avogadrova konstanta).

Rychlostní rovnice druhého řádu $-\frac{dc_{\text{H}}}{d\tau} = -\frac{dc_{\text{Ac}}}{d\tau} = k_c \cdot c_{\text{H}} \cdot c_{\text{Ac}}$

v termínech koncentrací vyjádřených počtem molekul v jednotce objemu

$$-\frac{1}{N_A} \frac{dN_{\text{H}}}{d\tau} = -\frac{1}{N_A} \frac{dN_{\text{Ac}}}{d\tau} = k_c \cdot \frac{N_{\text{H}}}{N_A} \cdot \frac{N_{\text{Ac}}}{N_A} \quad [4]$$

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

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

Předexponenciální faktor – z porovnání s Arrheniovou rovnicí $k_c = A \cdot \exp(-E_a/RT)$:

$$A_{\text{teor}} = N_A \cdot \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{1/2} \cdot \sigma_{\text{HC}}^2$$

$$M_{\text{H}} = 1,008 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{\text{Ac}} = 2 \cdot 12,011 + 2 \cdot 1,008 = 26,038 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\mu = \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{1,008 \cdot 26,038}{1,008 + 26,038} = 1,61148 \cdot 10^{-24} \text{ g molekula}^{-1} = 1,61148 \cdot 10^{-27} \text{ kg molekula}^{-1}$$

$$A_{\text{teor}} = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot \left(\frac{8 \cdot \pi \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot T}{1,61148 \cdot 10^{-27}} \right)^{1/2} \cdot (0,272 \cdot 10^{-9})^2 = 2,06693 \cdot 10^7 \cdot T^{1/2}$$

$$A_{\text{teor}} / (\text{m}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 2,06693 \cdot 10^7 \cdot T^{1/2}$$

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

$$k_{c, \text{teor}} = N_A \cdot \left(\frac{8\pi k_B}{\mu} \right)^{1/2} \cdot \sigma_{\text{HC}}^2 \cdot T^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$= 6,022 \cdot 10^{23} \cdot \left(\frac{8 \cdot \pi \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}}{1,61148 \cdot 10^{-27}} \right)^{1/2} \cdot (0,272 \cdot 10^{-9})^2 \cdot T^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$k_{c, \text{teor}} / (\text{m}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 2,06693 \cdot 10^7 \cdot T^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Aktivační energie a předexponenciální faktor z experimentu:

$$k_{c, \text{exp}} / (\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 10^{-6} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} k_{c, \text{exp}} / (\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

$$\ln k_c = \frac{E_a}{RT} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad , \quad A_{\text{exp}} = k_{c, \text{exp}} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

T	$k_{c, \text{exp}}$	
	$\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
277,5	$2,19 \cdot 10^{-14}$	$1,31882 \cdot 10^{10}$
372,3	$4,74 \cdot 10^{-14}$	$2,85443 \cdot 10^{10}$

$$E_a = \frac{8,314 \cdot \left(\ln \frac{2,85443 \cdot 10^{10}}{1,31882 \cdot 10^{10}} \right)}{\frac{1}{277,5} - \frac{1}{372,3}} = 6996 \text{ J mol}^{-1}$$

$$A_{\text{exp}} = 1,31882 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{6996}{8,314 \cdot 277,5}\right) = 2,736 \cdot 10^{11} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{c, \text{exp}} = P \cdot k_{c, \text{teorie}} = A_{\text{teor}} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = P \cdot 2,06693 \cdot 10^7 \cdot T^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{6996}{8,314 \cdot T}\right)$$

$$k_{c, \text{exp}} = A_{\text{exp}} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = 2,736 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{6996}{8,314 \cdot T}\right)$$

$$P = \frac{k_{c, \text{exp}}}{k_{c, \text{teor}}} = \frac{A_{\text{exp}}}{A_{\text{teor}}} = \frac{2,736 \cdot 10^{11}}{2,06693 \cdot 10^7 \cdot T^{1/2}} = 13237 \cdot T^{-1/2}$$