

## KINETIKA ROZKLADU KYSLIČNÍKU STŘÍBRNATÉHO

BLAHOSLAV STEHLÍK

Katedra teoretické a fyzikální chemie na Universitě J. Ev. Purkyně v Brně

Rozklad kysličníku stříbrnatého sledoval dosud jen F. Jirsa [1]. Zjistil, že vývoj kyslíku při 155 a 174 °C probíhá podle esovité křivky. Podobně, ovšem pomalu, probíhá i váhový úbytek látky při 100 °C, a to prakticky stejně rychle ve vzduchu i ve vakuu.

Poněvadž Jirsovy číselné údaje jsou příliš řídké pro zevrubnější posouzení průběhu reakce, byla rychlost rozkladu znovu přezkoumána.

*Metoda měření*

Kysličník stříbrnatý byl připraven podle Jirsova [2] návodu přidáním roztoku AgNO<sub>3</sub> do vroucího roztoku K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> zalkalisovaného KOH. Složení AgO bylo potvrzeno rozkladem přípravku při 360 °C.

Na skleněné trubičce 0,5 cm silné byla vyfouknuta banička a do ní vložen přípravek. Pak byl otevřený konec trubičky vytažen do dlouhé kapiláry, která byla vhodně zohýbána, aby při ponoření baničky s trubičkou do olejové lázně sahal její konec pod eudiometr naplněný vodou.

Objem plynu *v* vytlačeného do eudiometru na 50 ml byl měřen v minutových intervalech a korigován vzhledem k hydrostatickému tlaku sloupce vody o hodnotu

$$\Delta v = k(50 - v)v,$$

kde *k* je konstanta, jejíž hodnota se určila pokusně.

Kromě měření za stálé teploty se konala i měření s pravidelně rostoucí teplotou lázně. Nejlépe se osvědčilo zvyšovat teplotu každou minutu o 1 °C. Se zřetelem k rozpínání plynu v měřicím zařízení, jež mělo objem nepřesahující 2 ml, měl by se naměřený objem korigovat ještě o hodnotu

$$\Delta v = k \frac{\Delta T}{T},$$

kde  $\Delta T$  je zvýšení teploty od počáteční hodnoty na hodnotu *T* a *k* je konstanta, kterou lze určit z objemu vytlačeného vzduchu při zahřátí zařízení, v němž byl rozklad skončen. Ukázalo se však, že tyto korekce jsou pro cíl práce zanedbatelné.

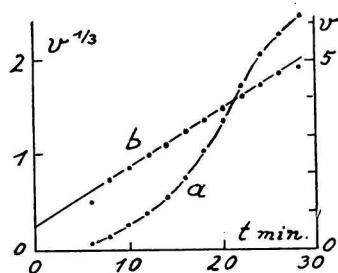
*Výsledky měření za stálé teploty*

Vývoj kyslíku se zpočátku zrychluje (obr. 1). Znázorníme-li závislost třetí odmocniny vyvinutého objemu *v* na čase *t*, obdržíme přímku:

$$v^{1/3} = k(t - \tau), \quad (1)$$

kde extrapolovaná doba  $\tau$  pro *v* = 0 má zápornou hodnotu.

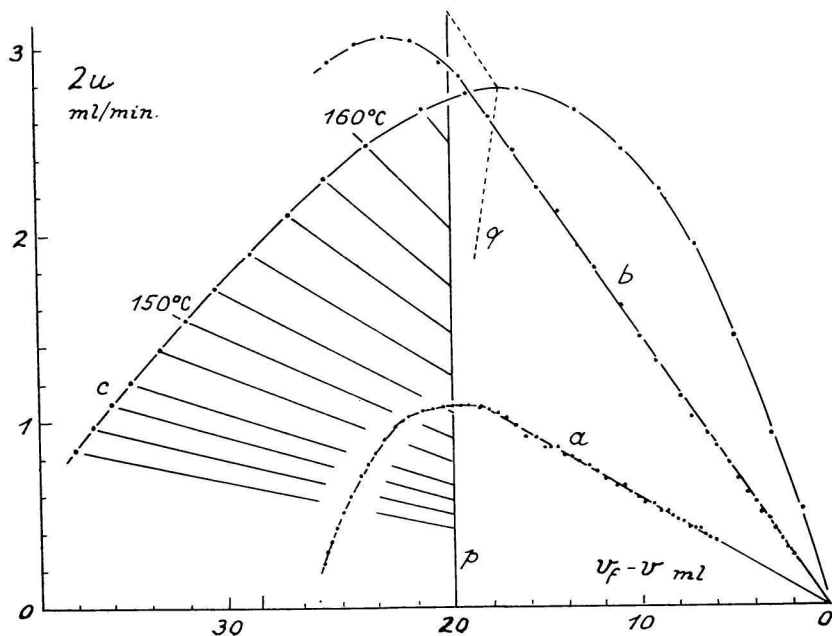
Rychlost rozkladu, vyjadřovaná jako objemový přírůstek vyvinutého kyslíku za 2 mi-



Obr. 1. Počátek rozkladu při 153 °C.  
*a* — závislost vyvinutého objemu  $v$   
na čase  $t$ , *b* — závislost  $v^{1/3}$  na  $t$ .

nuty, mění se v závislosti na vyvinutém objemu (obr. 2) tím způsobem, že po projití maximem přechází brzy v lineární klesání, charakteristické pro reakce I. řádu:

$$u = k(v_f - v), \quad (2)$$



Obr. 2. Závislost rychlosti rozkladu  $u$  na vyvinutém objemu  $v$ .  
 $v_f$  — konečný objem, *a* — při teplotě 153 °C, *b* — při teplotě 164 °C, *c* — přípravek  
po odčerpání 14 ml  $O_2$  při teplotě rostoucí 1 °C za minutu, *p* — pomocná přímka,  
*q* — Alexejevova přímka.

kde  $k$  je rychlostní konstanta a  $v_f$  je konečné odečtení eudiometru. Z naměřených rychlostních konstant

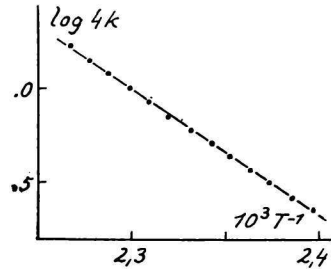
$$0,029 \text{ min.}^{-1} \text{ při } 153 \text{ °C}$$

$$0,073 \text{ min.}^{-1} \text{ při } 164 \text{ °C}$$

vyplývá pro aktivační energii rozkladu hodnota  $E = 31 \text{ kcal/mol}$ .

## Výsledky měření při rostoucí teplotě

Přípravek AgO byl nejdříve vložen do lázně 160 °C teplé. Při pozvolném klesání teploty se odčerpalo asi 14 ml kyslíku, čímž přípravek přešel do stavu, kdy jeho rozklad probíhá jako reakce I. řádu. Pak se zvyšovala teplota každou minutu o 1 °C. Na křivce, která ukazuje závislost rychlosti rozkladu na vyvinutém objemu kyslíku (obr. 2), jsou naznačeny body pro dvouminutové intervaly. Spojnice jednotlivých bodů křivky s bodem konečným mají směrnice, jimiž se vyjadřuje rychlostní konstanta rozkladu při dané teplotě. Měrou rychlostních konstant mohou být úseky, které ony spojnice utínají na zvolené přímce  $p$ , jež je rovnoběžná s osou pořadnic.



Obr. 3. Určení aktivační energie. Závislost logaritmu rychlostní konstanty  $k$  na převrátné hodnotě absolutní teploty  $T$ .

Ze závislosti logaritmů takto určených rychlostních konstant na převrátné hodnotě absolutní teploty  $T$  (obr. 3) najdeme pro  $\Delta(T^{-1}) = 1,0 \cdot 10^{-4}$  hodnotu  $\Delta \log k = 0,66$ . Z toho vyplývá pro aktivační energii rozkladu AgO hodnota

$$E = 0,66 \cdot 10^4 \cdot 4,57 \text{ cal/mol} = 30 \text{ kcal/mol}$$

Křivka závislosti rychlosti rozkladu na vyvinutém objemu kyslíku mění svůj směr podle vztahu

$$\frac{du}{dv} = \frac{dk}{dv} (v_f - v) - k \quad (3)$$

Poněvadž

$$k = A \cdot e^{-E/RT},$$

kde  $A$  je frekvenční faktor a  $R$  je plynová konstanta, a

$$T = T_0 + bt,$$

kde  $T_0$  je počáteční teplota a  $b$  je přírůstek teploty za minutu, pak

$$\frac{dk}{dv} = \frac{dk}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \cdot \frac{dt}{dv} = \frac{Eb}{RT^2 (v_f - v)}$$

Rovnice (3) přechází pak na tvar

$$\frac{du}{dv} = \frac{Eb}{RT^2} - k \quad (4)$$

Aktivační energii určíme jednoduše z hodnoty rychlostní konstanty  $k_m$  a teploty  $T_m$  při maximu křivky:

$$E = k_m RT_m^2 / b \quad (5)$$

Určíme-li polohu maxima metodou Alexejevovy pomocné přímky, pak z nalezené hodnoty  $k_m = 0,79 \text{ min.}^{-1}$  při  $166^\circ \text{C}$  a při  $b = 1$  dojdeme k hodnotě

$$E = 0,79 \cdot 2 \cdot 439^2 \text{ cal/mol} = 30 \text{ kcal/mol}$$

### Diskuse metody určení aktivační energie

Poněvadž rychlostní konstanty zjištěné na různých přípravech se mohou v důsledku různé zrnitosti lišit frekvenčním faktorem, dává se přednost metodě používající jediného vzorku. Při zpracovávání měření s rovnoměrně rostoucí teplotou lázně vyznačuje se navržená grafická metoda pro reakce I. řádu tím, že je jednoduchá a dobře eliminuje pozorovací chyby. Metoda výpočtu z maximální rychlosti je velmi citlivá na správném zjištění konečného objemu  $v_f$ , takže je málo spolehlivá. Lze ji však doporučit ke kontrole, zda konečný bod byl správně určen.

Méně vhodné pro výpočet aktivační energie je použití rovnice (4), poněvadž určování tečny ke křivce je značně zatíženo pozorovacími chybami.

E. Freemannová a B. Carroll [3] navrhli metodu založenou na zpracování diferencí, při níž se graficky vyjadřuje lineárnost vztahu

$$\frac{\Delta \log u}{\Delta \log (v_f - v)} = - \frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta (T^{-1})}{\Delta \log (v_f - v)} + n$$

Předností metody je to, že jí lze ověřit řád reakce  $n$ . Zpracování výsledků je však dosti pracné a velmi citlivé k experimentálním chybám.

### Diskuse výsledků

Počáteční zrychlování rozkladu kysličníku stříbrnatého podle mocninového vztahu (1) je známkou normálního trojrozměrného růstu krystalizačních jader nové fáze, tj.  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Jde o podobný průběh, jaký byl pozorován např. u sesintrovaného  $\text{Ag}_2\text{O}$  [4]. Záporná hodnota  $\tau$  svědčí, že malá krystalizační jádra  $\text{Ag}_2\text{O}$  byla v původním přípravku již přítomna. S tím souhlasí rentgenometrické pozorování příměsi  $\text{Ag}_2\text{O}$  v přípravcích  $\text{AgO}$  [5].

Klesání reakční rychlosti podle rovnice pro rychlost I. řádu, které bývá při rozkladu tuhých látek dosti často pozorováno, je známkou toho, že v důsledku různého molárního objemu dochází k odprýskávání  $\text{Ag}_2\text{O}$ , takže v obnažených částicích  $\text{AgO}$  má každá molekula stejnou pravděpodobnost rozkladu.

Zjištěná aktivační energie rozkladu  $\text{AgO}$  30 kcal je poněkud menší než u  $\text{Ag}_2\text{O}$ , který v tenké vrstvě na stříbře se rozkládá reakční rychlostí I. řádu [6] s aktivační energií 35—36 kcal. Při podobném uspořádání atomů  $\text{Ag}$  v krystalových mřížkách lze tu spatřovat souvislost s hodnotami mřížkových konstant 4,82 Å pro  $\text{AgO}$  a 4,72 pro  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Při větších vzdálenostech atomů lze očekávat snadnější difusi kyslíku mřížkou.

## Souhrn

Rychlost rozkladu  $\text{AgO}$  na  $\text{Ag}_2\text{O}$  zpočátku roste podle mocninového vztahu a později klesá jako reakce I. řádu s aktivací energií 30 kcal/mol.

## КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ОКИСИ ДВУХВАЛЕНТНОГО СЕРЕБРА

БЛАГОСЛАВ СТЕГЛИК

Кафедра теоретической и физической химии Университета им. Я. Э. Пуркина в Брно

### Выводы

Скорость разложения  $\text{AgO}$  на  $\text{Ag}_2\text{O}$  сначала растет по степенному отношению и позже падает как реакция первого порядка с энергией активации 30 ккал/моль.

Поступило в редакцию 25. 6. 1960 г.

## KINETIK DER ZERSETZUNG DES SILBER(II)-OXYDS

BLAHOŠLAV STEHLÍK

Lehrstuhl für theoretische und physikalische Chemie an der Universität J. Ev. Purkyně in Brno

### Zusammenfassung

Die Zersetzungsgeschwindigkeit des  $\text{AgO}$  zu  $\text{Ag}_2\text{O}$  wächst anfangs gemäss der Potenzbeziehung an, um später als Reaktion I. Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 30 kcal/Mol zu sinken.

In die Redaktion eingelangt den 25. 6. 1960

## LITERATÚRA

1. Jirsa F., Chem. listy 19, 300 (1925). — 2. Jirsa F., Collection 13, 445 (1948). — 3. Freemann E., Carroll B., J. Chem. Phys. 62, 394 (1958). — 4. Garner W. E., Reeves L. W., Trans. Faraday Soc. 50, 254 (1954). — 5. Stehlík B., Weiden-thaler P., Collection 24, 1416 (1959). — 6. Benton A. F., Drake L. C., J. Am. Chem. Soc. 56, 255 (1934).

Do redakcie došlo 25. 6. 1960

*Adresa autora:*

*Prof. dr. Blahoslav Stehlík, Brno, Leninova 63, Přírodovědecká fakulta University J. Ev. Purkyně.*