

Úloha 1-27 Kinetika druhého řádu, nestechiometrický poměr výchozích složek

Reakce dibromethanu s jodidem draselným, probíhající v methanolovém roztoku podle stechiometrické rovnice



(A) (B)

je prakticky jednosměrnou reakcí prvního řádu vzhledem k dibromethanu a prvního řádu vzhledem k jodidu draselnému. Při teplotě 60°C je známa rychlostní konstanta $k_c = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Vypočítejte složení reagující směsi po 1,1 hodině od počátku reakce pro tyto případy: (a) $c_{A0} = c_{B0} = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, (b) $c_{A0} = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$; $c_{B0} = 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$.

$$\left[\begin{array}{l} \text{(a) } 34,94 \text{ mol. \% C}_2\text{H}_4\text{Br}_2; \quad 4,82 \text{ mol. \% KI}; \quad 15,06 \text{ mol. \% C}_2\text{H}_4; \quad 30,12 \text{ KBr}; \quad 15,06 \text{ mol. \% KI}_3 \\ \text{(b) } 6,30 \text{ mol. \% C}_2\text{H}_4\text{Br}_2; \quad 18,90 \text{ mol. \% KI}; \quad 18,70 \text{ mol. \% C}_2\text{H}_4; \quad 37,40 \text{ KBr}; \quad 18,70 \text{ mol. \% KI}_3 \end{array} \right]$$

Řešení

$$k_c = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 5 \cdot 10^{-6} \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
$$\tau = 1,1 \text{ h}$$

$$\text{(a) } c_{A0} = c_{B0} = c_0 = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{Balance: } \begin{array}{l} c_A = c_0 - x \quad , \quad dc_A = -dx \\ c_B = c_0 - 3x \quad , \quad dc_B = -3dx \end{array}$$

$$\frac{dc_A}{(-1)d\tau} = \frac{dc_B}{(-3)d\tau} = k_c \cdot c_A \cdot c_B$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k_c \cdot (c_0 - x) \cdot (c_0 - 3x)$$

Integrace:

$$\int_0^x \frac{dx}{(c_0 - x) \cdot (c_0 - 3x)} = k_c \cdot \int_0^\tau d\tau$$

Rozklad na částečné zlomky:

$$\frac{1}{(c_0 - x) \cdot (c_0 - 3x)} = \frac{A}{(c_0 - x)} + \frac{B}{(c_0 - 3x)} \Rightarrow \begin{array}{l} A = -\frac{1}{2c_0} \\ B = \frac{3}{2c_0} \end{array}$$

$$\begin{aligned} \int_0^x \left(-\frac{1}{2c_0} \right) \frac{dx}{(c_0 - x)} + \int_0^x \left(\frac{3}{2c_0} \right) \frac{dx}{(c_0 - 3x)} &= k_c \cdot \int_0^\tau d\tau \\ \left(-\frac{1}{2c_0} \right) \cdot (-1) \cdot \ln \frac{c_0 - x}{c_0} + \left(\frac{3}{2c_0} \right) \cdot \left(-\frac{1}{3} \right) \cdot \ln \frac{c_0 - 3x}{c_0} &= k_c \cdot \tau \\ \ln \frac{(c_0 - x)}{(c_0 - 3x)} &= 2c_0 \cdot k_c \cdot \tau \end{aligned}$$

nebo

Integrální rovnice: z odst. 10.3.3: $v_A = -1$, $v_B = -3$

$$\ln \frac{c_{B0} \cdot (c_{A0} - x)}{c_{A0} \cdot (c_{B0} - 3x)} = (3c_{A0} - c_{B0}) \cdot k_c \cdot \tau$$

$$\ln \frac{c_0 \cdot (c_0 - x)}{c_0 \cdot (c_0 - 3x)} = (3c_0 - c_0) \cdot k_c \cdot \tau$$

$$\ln \frac{(0,05-x)}{(0,05-3x)} = 2 \cdot 0,05 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,1 \cdot 3600 = 1,98$$

$$\frac{0,05-x}{0,05-3x} = 7,24274$$

$$0,05 - x = 0,36214 - 21,72823 x$$

$$x = \frac{0,36214 - 0,05}{20,72823} = 0,01506$$

Složení směsi:

$$c_A = c_0 - x = 0,05 - 0,01506 = 0,03494 \dots \frac{c_A}{\Sigma c} \cdot 100 = \frac{0,03494}{0,1} \cdot 100 = 34,94 \text{ mol.\% A}$$

$$c_B = c_0 - 3x = 0,05 - 3 \cdot 0,01506 = 0,00482 \dots 4,82 \text{ mol.\% B}$$

$$c_{C_2H_4} = x = 0,01506 \dots 15,06 \text{ mol.\% C}_2\text{H}_4$$

$$c_{KBr} = 2x = 0,04518 \dots 45,18 \text{ mol.\% KBr}$$

$$c_{KI_3} = x = 0,01506 \dots 15,06 \text{ mol.\% KI}_3$$

$$\Sigma c = 2c_0 = 0,1$$

$$(b) c_{A0} = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}; c_{B0} = 0,15 \text{ mol dm}^{-3} = 3 c_{A0}$$

$$\text{Balance: } c_A = c_{A0} - x, \quad dc_A = -dx$$

$$c_B = c_{B0} - 3x = 3c_{A0} - 3x = 3(c_{A0} - x), \quad dc_B = -3dx$$

$$\frac{dc_A}{(-1)d\tau} = \frac{dc_B}{(-3)d\tau} = k_c \cdot c_A \cdot c_B$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k_c \cdot (c_{A0} - x) \cdot 3 \cdot (c_{A0} - x)$$

$$+ \frac{dx}{(c_{A0} - x)^2} = k_c \cdot 3 \cdot d\tau$$

$$\frac{1}{c_{A0} - x} - \frac{1}{c_{A0}} = k_c \cdot 3 \cdot \tau$$

$$\frac{1}{c_{A0} - x} = \frac{1}{c_{A0}} + k_c \cdot 3 \cdot \tau = \frac{1}{0,05} + 5 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 1,1 \cdot 3600 = 79,4$$

$$c_A = c_{A0} - x = 0,0126 \dots \frac{c_A}{\Sigma c} \cdot 100 = \frac{0,0126}{0,2} \cdot 100 = 6,3 \text{ mol.\% A}$$

$$x = 0,05 - 0,012594 = 0,0374$$

$$c_B = c_{B0} - 3x = 0,15 - 3 \cdot 0,0374 = 0,0378 \dots 18,9 \text{ mol.\% B}$$

$$c_{C_2H_4} = x = 0,0374 \dots 18,7 \text{ mol.\% C}_2\text{H}_4$$

$$c_{KBr} = 2x = 0,0748 \dots 37,4 \text{ mol.\% KBr}$$

$$c_{KI_3} = x = 0,0374 \dots 18,7 \text{ mol.\% KI}_3$$

$$\Sigma c = c_{A0} + c_{B0} = 0,2$$