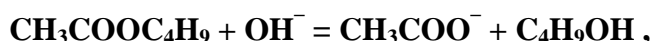


### Úloha 1-45 Teplotní závislost rychlostní konstanty, reakce druhého řádu

Rychlostní konstanta reakce ve vodném roztoku,



má při 25°C hodnotu  $5,536 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

- (a) Vypočítejte aktivační energii uvedené reakce, znáte-li hodnotu předexponenciálního faktoru Arrheniovy rovnice,  $A = 2,1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .
- (b) Jakou koncentraci butylalkoholu (v  $\text{mol dm}^{-3}$ ) zjistíme v reakční směsi po 160 s od počátku reakce, jestliže při 30°C slijeme 150  $\text{cm}^3$  obsahujících 0,075 mol esteru se 150  $\text{cm}^3$  obsahujícími 0,075 mol hydroxidu?
- (c) Jak dlouho bude trvat, než dosáhneme stejné koncentrace butylalkoholu v reakční směsi jako v případě (b), jestliže zvýšíme koncentraci esteru ve výchozí směsi, tj. slijeme 150  $\text{cm}^3$  obsahujících 0,090 mol esteru se 150  $\text{cm}^3$  obsahujícími 0,075 mol hydroxidu?

[(a)  $E^* = 47,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; (b)  $c_{\text{BuOH}} = 0,2088 \text{ mol dm}^{-3}$ , (c) 96,6 s]

### Řešení

- (a)  $T_1 = 298,15 \text{ K}$

$$k_{c1} = 5,536 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$A = 2,1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 2,1 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-3} \cdot 60 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} = 1,26 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{c1} = A \cdot \exp\left(-\frac{E^*}{RT_1}\right)$$

$$E^* = RT_1 \ln \frac{A}{k_{c1}} = 8,314 \cdot 298,15 \cdot \ln \frac{1,26 \cdot 10^9}{5,536} = 47700,18 \text{ J mol}^{-1}$$

- (b)  $T_2 = 303,15 \text{ K}$ ,  $\tau = 160 \text{ s} = 160/60 \text{ min}$

$$k_{c2} = A \cdot \exp\left(-\frac{E^*}{RT_2}\right) = 1,26 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{47700,18}{8,314 \cdot 303,15}\right) = 7,60387 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$(n_{\text{OH}})_0 = 0,075 \text{ mol}, (V_{\text{OH}})_0 = 150 \text{ cm}^3$$

$$(n_{\text{E}})_0 = 0,075 \text{ mol}, (V_{\text{E}})_0 = 150 \text{ cm}^3$$

$$V = 300 \text{ cm}^3 = 0,3 \text{ dm}^3$$

$$(c_{\text{OH}})_0 = (c_{\text{E}})_0 = c_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{0,075}{0,3} = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{\text{OH}} = c_{\text{E}} = c = c_0 - x$$

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_{c2} \cdot \tau \Rightarrow \frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_{c2} \cdot \tau = \frac{1}{0,25} + 7,60387 \cdot \frac{160}{60} = 24,277$$

$$c = 0,04119 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{\text{BuOH}} = x = 0,25 - 0,04119 = 0,2088 \text{ mol dm}^{-3}$$

- (c)  $\tau = 160 \text{ s} = 160/60 \text{ min}$

$$(n_{\text{OH}})_0 = 0,075 \text{ mol}, (V_{\text{OH}})_0 = 150 \text{ cm}^3$$

$$(n_{\text{E}})_0 = 0,090 \text{ mol}, (V_{\text{E}})_0 = 150 \text{ cm}^3$$

$$V = 300 \text{ cm}^3 = 0,3 \text{ dm}^3$$

$$(c_{\text{E}})_0 = \frac{0,090}{0,3} = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$(c_{\text{OH}})_0 = \frac{0,075}{0,3} = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$x = 0,2088 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{\text{OH}} = (c_{\text{OH}})_0 - x = 0,25 - 0,2088 = 0,0412 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{\text{E}} = (c_{\text{E}})_0 - x = 0,3 - 0,2088 = 0,0912 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\ln \frac{(c_{\text{OH}})_0 \cdot c_{\text{E}}}{c_{\text{E}0} \cdot c_{\text{OH}}} = (c_{\text{E}0} - (c_{\text{OH}})_0) \cdot k_c \cdot \tau, \quad \nu_{\text{E}} = \nu_{\text{H}} = -1,$$

$$\tau = \frac{1}{(c_{\text{E}0} - (c_{\text{OH}})_0) \cdot k_c} \cdot \ln \frac{(c_{\text{OH}})_0 \cdot c_{\text{E}}}{c_{\text{E}0} \cdot c_{\text{OH}}} = \frac{1}{(0,3 - 0,25) \cdot 7,60387} \cdot \ln \frac{0,25 \cdot 0,0912}{0,3 \cdot 0,0412}$$

$$\tau = 1,61 \text{ min} = 96,6 \text{ s}$$