

Úloha 1-43 Reakce n -tého řádu, teplotní závislost rychlostní konstanty

Prakticky jednosměrná reakce $B = R + 2 S$, probíhající v prostředí absolutního alkoholu, je kineticky řádu 2,5. Při teplotě 22°C a počáteční koncentraci B 1,2 mol dm⁻³ byl naměřen poločas 6,18 min, při teplotě 37°C a počáteční koncentraci B 0,6 mol dm⁻³ poločas 9,7 min.

(a) Určete hodnotu aktivační energie a sestavte rovnici pro teplotní závislost rychlostní konstanty.

(b) Vypočítejte, jaké budou při teplotě 42°C okamžité koncentrace látek B, R a S po 20 minutách od počátku reakce, vycházíme-li z roztoku čisté látky B o koncentraci 0,3 mol dm⁻³.

$$\left[\begin{array}{l} \text{(a) } E^* = 29,88 \text{ kJ mol}^{-1} ; A = 29142 (\text{mol dm}^{-3})^{-1,5} \text{ min}^{-1} ; \\ \text{(b) } c_B = 0,1586 \text{ mol dm}^{-3}, c_R = 0,1414 \text{ mol dm}^{-3}, c_S = 0,2828 \text{ mol dm}^{-3} \end{array} \right]$$

Řešení

$$n = 2,5$$

(a) Poločas reakce n -tého řádu

$$\tau_{1/2} = \left[\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot k_c} \right] \cdot c_{B0}^{1-n} = \frac{2^{2,5-1} - 1}{(2,5-1) \cdot k_c} \cdot c_{B0}^{1-n} \quad , \quad k_c = \frac{2^{1,5} - 1}{1,5 \cdot \tau_{1/2}} \cdot c_{B0}^{-1,5} = \frac{1,2189514}{\tau_{1/2}} \cdot c_{B0}^{-1,5}$$

$$T_1 = 295,15 \text{ K} \quad , \quad (c_{B0})_1 = 1,2 \text{ mol dm}^{-3} \quad , \quad (\tau_{1/2})_1 = 6,18 \text{ min}$$

$$(k_{c1} = \frac{1,2189514}{6,18} \cdot 1,2^{-1,5} = 0,15005 (\text{mol dm}^{-3})^{-1,5} \text{ min}^{-1})$$

$$T_2 = 310,15 \text{ K} \quad , \quad (c_{B0})_2 = 0,6 \text{ mol dm}^{-3} \quad , \quad (\tau_{1/2})_2 = 9,7 \text{ min}$$

$$(k_{c2} = \frac{1,2189514}{9,7} \cdot 0,6^{-1,5} = 0,27039 (\text{mol dm}^{-3})^{-1,5} \text{ min}^{-1})$$

$$\frac{k_{c2}}{k_{c1}} = \frac{\frac{2^{1,5} - 1}{1,5 \cdot (\tau_{1/2})_2} \cdot (c_{B0})_2^{-1,5}}{\frac{2^{1,5} - 1}{1,5 \cdot (\tau_{1/2})_1} \cdot (c_{B0})_1^{-1,5}} = \frac{(\tau_{1/2})_1}{(\tau_{1/2})_2} \cdot \left(\frac{(c_{B0})_1}{(c_{B0})_2} \right)^{1,5} = \frac{6,18}{9,7} \cdot \left(\frac{1,2}{0,6} \right)^{1,5} = 1,80203$$

$$E^* = \frac{R \cdot \ln(k_{c2} / k_{c1})}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,314 \cdot \ln(1,80203)}{\frac{1}{295,15} - \frac{1}{310,15}} = 29880,27 \text{ J mol}^{-1}$$

$$A = k_{c1} \cdot \exp\left(\frac{E^*}{RT_1}\right) = 0,15005 \cdot \exp\left(\frac{29880,27}{8,314 \cdot 295,15}\right) = 29143 \text{ dm}^{4,5} \text{ mol}^{-1,5} \text{ min}^{-1}$$

$$(b) T_3 = 315,15 \text{ K} \quad , \quad c_{B0} = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\tau = 20 \text{ min}$$

$$k_{c3} = 29143 \cdot \exp\left(-\frac{29880,27}{8,314 \cdot 315,15}\right) = 0,32497 \text{ dm}^{4,5} \text{ mol}^{-1,5} \text{ min}^{-1}$$

$$c_B^{-1,5} - c_{B0}^{-1,5} = k_c \cdot 1,5 \cdot \tau$$

$$c_B^{-1,5} = c_{B0}^{-1,5} + k_c \cdot 1,5 \cdot \tau = 0,3^{-1,5} + 0,32497 \cdot 1,5 \cdot 20 = 15,83491$$

$$c_B = 0,15858 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$x = c_{B0} - c_B = 0,3 - 0,15858 = 0,14142 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_R = x = 0,14142 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_S = 2x = 2 \cdot 0,14142 = 0,28284 \text{ mol dm}^{-3}$$