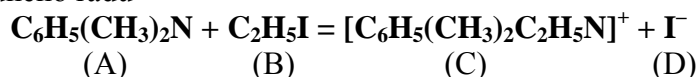


Úloha 1-35 Reakce druhého řádu, teplotní závislost

Při teplotách 30 a 40°C byly změřeny poločasy (vzhledem ke klíčové složce) prakticky jednosměrné reakce druhého řádu



probíhající v acetonovém roztoku:

$t / ^\circ\text{C}$	$c_{\text{A}0} / (\text{mol dm}^{-3})$	$c_{\text{B}0} / (\text{mol dm}^{-3})$	$\tau_{1/2}$
30	0,4	0,1	149 h
40	0,7	0,3	43 h 42 min

Pro $c_{\text{A}0} = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ a $c_{\text{B}0} = 0,6 \text{ mol dm}^{-3}$ vypočítejte

(a) poločas při teplotě 50°C,

(b) okamžité koncentrace jednotlivých složek po 10 hodinách od počátku reakce při teplotě 50°C.

[(a) $\tau_{1/2} = 25 \text{ h}$; (b) $c_{\text{A}} = 0,1493 \text{ mol dm}^{-3}$; $c_{\text{B}} = 0,5493 \text{ mol dm}^{-3}$; $c_{\text{C}} = c_{\text{D}} = 0,0507 \text{ mol dm}^{-3}$]

Řešení

Balance:

$$\begin{aligned}c_{\text{A}} &= c_{\text{A}0} - x \\c_{\text{B}} &= c_{\text{B}0} - x \\c_{\text{C}} &= x \\c_{\text{D}} &= x \\\Sigma c &= c_{\text{A}0} + c_{\text{B}0}\end{aligned}$$

Klíčová složka je B při obou pokusech

Odst 9.3.3, $\nu_{\text{A}} = \nu_{\text{B}} = -1$, $c_{\text{B}} = 0,5 c_{\text{B}0}$, $c_{\text{A}} = c_{\text{A}0} - 0,5 c_{\text{B}0}$

$$\ln \frac{c_{\text{A}0} \cdot c_{\text{B}}}{c_{\text{B}0} \cdot c_{\text{A}}} = (|\nu_{\text{A}}| \cdot c_{\text{B}0} - |\nu_{\text{B}}| \cdot c_{\text{A}0}) \cdot k_{\text{c}} \cdot \tau$$

$$k_{\text{c}} = \frac{1}{\tau_{1/2} \cdot (c_{\text{B}0} - c_{\text{A}0})} \ln \frac{c_{\text{A}0} \cdot (0,5 c_{\text{B}0})}{c_{\text{B}0} \cdot (c_{\text{A}0} - 0,5 c_{\text{B}0})}$$

$$T_1 = 303,15 \text{ K}$$

$$(\tau_{1/2})_1 = 149 \text{ h} = 8940 \text{ min}, (c_{\text{A}0})_1 = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}, (c_{\text{B}0})_1 = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$k_{\text{c}1} = \frac{1}{8940 \cdot (0,1 - 0,4)} \cdot \ln \frac{0,4 \cdot 0,5 \cdot 0,1}{0,1 \cdot (0,4 - 0,5 \cdot 0,1)} = 2,08656 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$T_2 = 313,15 \text{ K}$$

$$(\tau_{1/2})_2 = 43 \text{ h } 42 \text{ min} = 2622 \text{ min}, (c_{\text{A}0})_2 = 0,7 \text{ mol dm}^{-3}, (c_{\text{B}0})_2 = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$k_{\text{c}2} = \frac{1}{2622 \cdot (0,3 - 0,7)} \cdot \ln \frac{0,7 \cdot 0,5 \cdot 0,3}{0,3 \cdot (0,7 - 0,5 \cdot 0,3)} = 4,30954 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$E^* = \frac{R \cdot \ln \frac{k_{\text{c}2}}{k_{\text{c}1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{4,30954 \cdot 10^{-4}}{2,08656 \cdot 10^{-4}}}{\frac{1}{303,15} - \frac{1}{313,15}} = 57246,25 \text{ J mol}^{-1}$$

$$T_3 = 323,15 \text{ K}$$

$$\ln \frac{k_{\text{c}3}}{k_{\text{c}1}} = \frac{E^*}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) = \frac{57246,25}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{303,15} - \frac{1}{323,15} \right) = 1,40571$$

$$k_{\text{c}3} = 4,07855 \cdot 2,08656 \cdot 10^{-4} = 8,51013 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

(a) $(\tau_{1/2})_3 = ?$ pro $c_{A0} = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{B0} = 0,6 \text{ mol dm}^{-3}$

Klíčová složka je A

$$\nu_A = \nu_B = 1, \quad c_A = 0,5 \quad c_{A0} = 0,5 \cdot 0,2 = 0,1 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$c_B = c_{B0} - 0,5 \quad c_{A0} = 0,6 - 0,1 = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$$

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

$$(\tau_{1/2})_3 = \frac{1}{k_{c3} \cdot (c_{B0} - c_{A0})} \cdot \ln \frac{c_{A0} \cdot c_B}{c_{B0} \cdot c_A} = \frac{1}{8,51013 \cdot 10^{-4} \cdot (0,6 - 0,2)} \cdot \ln \frac{0,2 \cdot 0,5}{0,6 \cdot 0,1} = 1500 \text{ min} = 25 \text{ h}$$

(b) $\tau = 10 \text{ h}$, pro $c_{A0} = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{B0} = 0,6 \text{ mol dm}^{-3}$

$$\ln \frac{c_{A0} \cdot (c_{B0} - x)}{c_{B0} \cdot (c_{A0} - x)} = (c_{B0} - c_{A0}) \cdot k_{c3} \cdot \tau_3 = (0,6 - 0,2) \cdot 8,51013 \cdot 10^{-4} \cdot 10 \cdot 60 = 0,204243$$

$$\frac{c_{A0} \cdot (c_{B0} - x)}{c_{B0} \cdot (c_{A0} - x)} = 1,2266$$

$$\frac{0,2 \cdot (0,6 - x)}{0,6 \cdot (0,2 - x)} = 1,2266$$

$$0,6 - x = 0,73596 - 3,6798 x$$

$$x = \frac{0,73596 - 0,6}{2,6798} = 0,050735$$

$$c_A = c_{A0} - x = 0,2 - 0,050735 = 0,1493 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_B = c_{B0} - x = 0,6 - 0,050735 = 0,5493 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_C = c_D = x = 0,050735 \text{ mol dm}^{-3}$$