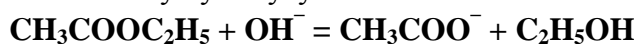


Úloha 1-40 Teplotní závislost rychlostní konstanty

Teplotní závislost rychlostní konstanty hydrolyzy esteru



je popsána rovnicí

$$k_c / (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 1,4 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{5641}{T}\right)$$

(a) Jaký je celkový řád uvedené reakce?

(b) Určete hodnotu aktivační energie a předexponenciálního faktoru v Arrheniově rovnici.

(c) Při jaké teplotě bude uvedená reakce probíhat takovou rychlostí, aby při stejných počátečních koncentracích esteru a hydroxidu, $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, zreagovalo za 3 minuty 90 % původně přítomného esteru?

(d) Za jak dlouho dosáhneme 20 %ní přeměny esteru při teplotě 25°C , je-li počáteční koncentrace esteru $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ a hydroxidu $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$?

[(a) $n = 2$; (b) $E^* = 46,9 \text{ kJ mol}^{-1}$; $A = 1,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; (c) $316,2 \text{ K}$; (d) $33,9 \text{ s}$]

Řešení

(a) z rozměru rychlostní konstanty $n = 2$

(b)
$$k_c / (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 1,4 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{5641}{T}\right)$$

porovnání s Arrheniovou rovnicí $k_c = A \cdot \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$

$$A = 1,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$-\frac{E^*}{RT} = -\frac{5641}{T} \Rightarrow E^* = 5641 \cdot 8,314 = 46899,274 \text{ J mol}^{-1}$$

(c) Výpočet rychlostní konstanty při teplotě $T_2 = ?$

$$c_{\text{E}0} = c_{\text{H}0} = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\tau = 3 \text{ min}, \quad c_{\text{E}0} - c_{\text{E}} = 0,9 c_{\text{E}0} \Rightarrow c_{\text{E}} = 0,1 c_{\text{E}0}$$

$$\frac{1}{c_{\text{E}}} - \frac{1}{c_{\text{E}0}} = k_c \cdot \tau \Rightarrow k_c = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{1}{0,1 \cdot 0,2} - \frac{1}{0,2} \right) = 15 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} = \frac{15 \cdot 10^3}{60} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_c = 250 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Ze zadané teplotní závislosti rychlostní konstanty:

$$\ln k_c = \ln(1,4 \cdot 10^{10}) - \frac{5641}{T}$$

$$T_2 = \frac{5641}{\ln(1,4 \cdot 10^{10}) - \ln 250} = 316,18 \text{ K} \Rightarrow$$

(d) $\tau = ?$, $T_3 = 298,15 \text{ K}$, $k_c = 1,4 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{5641}{298,15}\right) = 84,97155 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 $= 84,97155 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$c_{\text{E}0} = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}, \quad c_{\text{H}0} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{\text{E}0} - c_{\text{E}} = 0,2 c_{\text{E}0} = x \Rightarrow c_{\text{E}} = 0,8 c_{\text{E}0} = 0,8 \cdot 0,2 = 0,16 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{\text{E}} = c_{\text{H}0} - x = 0,1 - 0,2 \cdot 0,2 = 0,06 \text{ mol dm}^{-3}$$

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

$$\tau = \frac{1}{84,97155 \cdot 10^{-3} \cdot (0,2 - 0,1)} \cdot \ln \frac{0,1 \cdot 0,16}{0,2 \cdot 0,06} = 33,86 \text{ s} \quad \left[\frac{1}{(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \cdot (\text{mol dm}^{-3})} = \text{s} \right]$$