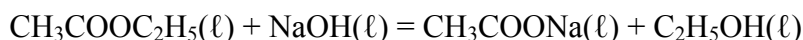


Úloha 1-19 Integrální rychlostní rovnice vyjádřená pomocí vodivosti

15 minut po slití 300 cm³ 0,02 molárního roztoku ethylacetátu s 300 cm³ 0,02 molárního roztoku NaOH byla pro tento systém naměřena hodnota vodivosti (vztažená na počáteční vodivost systému, κ_0), $\kappa/\kappa_0 = 0,6821$. Po dokončení reakce byla zjištěna hodnota $\kappa_\infty/\kappa_0 = 0,3590$. Reakce ethylacetátu s hydroxidem,



probíhá jako reakce prvního řádu vzhledem k ethylacetátu a prvního řádu vzhledem k hydroxidu.

(a) Sestavte integrální rychlostní rovnici, vyjádřenou pomocí vodivostí.

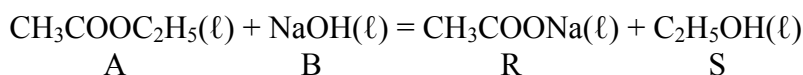
(b) Stanovte hodnoty rychlostní konstanty k_c s rozměrem m³ mol⁻¹ s⁻¹.

(c) Vypočítejte poločas reakce.

(d) Vypočítejte jakou hodnotu bude mít poměr κ/κ_0 po 30 min od počátku reakce.

$$\left[\begin{array}{l} \text{(a) } k_c \cdot \tau \cdot c_0 = \frac{(\kappa/\kappa_0) - 1}{(\kappa_\infty/\kappa_0) - (\kappa/\kappa_0)}, \text{ (b) } k_c = 1,093 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}, \\ \text{(c) } \tau_{1/2} = 15,246 \text{ min, (d) } \kappa/\kappa_0 = 0,575 \end{array} \right]$$

Řešení:



Bilance:

stejně počáteční koncentrace $c_{A0} = c_{B0} = c_0 = \frac{300 \cdot 0,02}{600} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$

$$c_A = c_B (=c) = c_0(1-\alpha) \quad , \quad c_R = c_S = c_0 \cdot \alpha$$

Rychlostní rovnice druhého řádu:

$$k_c \cdot \tau = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = \frac{1}{c_0(1-\alpha)} - \frac{1}{c_0} \quad [1]$$

(a) Vyjdeme z předpokladu, že v uvažovaném roztoku je molární vodivost iontů nezávislá na koncentraci. Pro měrnou vodivost každé ze složek platí

$$\kappa_i = \lambda_i \cdot c_i$$

Měrná vodivost celého reagujícího systému je dána součtem

$$\kappa = \sum \kappa_i = \sum (\lambda_i \cdot c_i)$$

V čase $\tau = 0$ je vodivost systému $\kappa_0 = c_{A0} \cdot \lambda_A + c_{B0} \cdot \lambda_B = c_0(\lambda_A + \lambda_B)$

$$\begin{aligned} \text{V čase } \tau \text{ } \kappa &= c_A \cdot \lambda_A + c_B \cdot \lambda_B + c_R \cdot \lambda_R + c_S \cdot \lambda_S \\ &= c_0(1-\alpha) \cdot \lambda_A + c_0(1-\alpha) \cdot \lambda_B + \alpha \cdot c_0 \cdot \lambda_R + \alpha \cdot c_0 \cdot \lambda_S \\ &= \underbrace{c_0(\lambda_A + \lambda_B)}_{\kappa_0} + \alpha \cdot c_0 \underbrace{(\lambda_R + \lambda_S - \lambda_A - \lambda_B)}_{\sum(\nu_i \lambda_i)} \\ &= \kappa_0 + \alpha \cdot c_0 \cdot \sum(\nu_i \lambda_i) \end{aligned}$$

V čase $\tau \rightarrow \infty$ $\kappa_\infty = \kappa_0 + \alpha_\infty \cdot c_0 \cdot \sum(\nu_i \lambda_i) = \kappa_0 + c_0 \cdot \sum(\nu_i \lambda_i)$

předpokládá se, že výchozí látky úplně zreagují, $\alpha_\infty = 1$

$$\text{Pak} \quad \left. \begin{array}{l} \kappa - \kappa_0 = \alpha \cdot c_0 \cdot \sum(\nu_i \lambda_i) \\ \kappa_\infty - \kappa_0 = c_0 \cdot \sum(\nu_i \lambda_i) \end{array} \right\} \quad \frac{\kappa - \kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa_0} = \frac{\alpha \cdot c_0 \cdot \sum(\nu_i \lambda_i)}{c_0 \cdot \sum(\nu_i \lambda_i)} \Rightarrow \alpha = \frac{\kappa - \kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa_0} \quad [2]$$

(a) Kinetická rovnice druhého řádu:

Za stupeň přeměny dosadíme ze vztahu [2] do integrální rychlostní rovnice [1]:

$$k_c \cdot \tau \cdot c_0 = \frac{1}{(1-\alpha)} - 1 = \frac{1}{(1 - \frac{\kappa - \kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa_0})} - 1 = \frac{\kappa_\infty - \kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa_0 - (\kappa - \kappa_0)} - 1 = \frac{\kappa_\infty - \kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa} - 1 = \frac{\kappa - \kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa}$$

$$k_c \cdot \tau \cdot c_0 = \frac{\frac{\kappa}{\kappa_0} - 1}{\frac{\kappa_\infty}{\kappa_0} - \frac{\kappa}{\kappa_0}}$$

(b) Rychlostní konstanta:

zadáno: $\tau = 15 \text{ min}$ $\kappa/\kappa_0 = 0,6821$ a $\tau \rightarrow \infty$ $\kappa_\infty/\kappa_0 = 0,3590$.

$$\begin{aligned} k_c &= \frac{1}{\tau \cdot c_0} \cdot \frac{\frac{\kappa}{\kappa_0} - 1}{\frac{\kappa_\infty}{\kappa_0} - \frac{\kappa}{\kappa_0}} = \frac{1}{15 \cdot 0,01} \cdot \frac{0,6821 - 1}{0,3590 - 0,6821} \\ &= 6,55937 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1} = 6,55937 \text{ mol (10}^{-1} \text{ m)}^{-3} (60 \text{ s})^{-1} \\ &= 1,093 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

(c) Poločas:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_c \cdot c_0} = \frac{1}{1,0932 \cdot 10^{-4} \cdot 0,01 \cdot 10^3} = 914,746 \text{ s} = 15,246 \text{ min}$$

(d) Výpočet κ/κ_0 pro $\tau_2 = 30 \text{ min}$

$$\begin{aligned} \frac{\kappa/\kappa_0 - 1}{\kappa_\infty/\kappa_0 - \kappa/\kappa_0} &= k_c \cdot \tau \cdot c_0 \\ (\kappa/\kappa_0)_2 &= \frac{k_c \cdot \tau_2 \cdot c_0 \cdot (\kappa_\infty/\kappa_0) + 1}{(k_c \cdot \tau_2 \cdot c_0 + 1)} \end{aligned}$$

$$k_c \cdot \tau_2 \cdot c_0 = \underbrace{1,0932 \cdot 10^{-4}}_{\text{mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}} \cdot \underbrace{30 \cdot 60}_{\text{s}} \cdot \underbrace{0,01 \cdot 10^3}_{\text{mol m}^{-3}} = 1,96776$$

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{1,96776 \cdot 0,3590 + 1}{1,96776 + 1} = 0,575$$