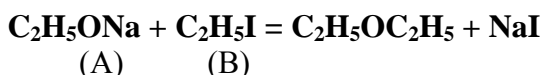


Úloha 1-38 Reakce druhého řádu, teplotní závislost rychlostní konstanty

Rychlostní konstanta reakce



kteřá probíhá v ethanolovém roztoku, má při teplotě 32°C hodnotu $2,631 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Reakce je prvního řádu vzhledem ke každé ze složek. Při teplotě 7°C a stejných počátečních koncentracích obou reagujících látek, $2,15 \text{ mol dm}^{-3}$, má poločas hodnotu 10,189 h.

(a) Vypočítejte aktivační energii a předexponenciální faktor a sestavte rovnici popisující teplotní závislost rychlostní konstanty uvažované reakce.

(b) Vypočítejte dobu potřebnou ke zreagování 28 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ při teplotě 45°C a stejných počátečních koncentracích obou složek, $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$.

(c) Jaké množství $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ zreaguje za tutéž dobu při 45°C, je-li počáteční koncentrace $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ opět $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$, avšak koncentrace $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ je dvojnásobná, $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$?

[a) $k_c / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 1,508 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-86214/RT)$; (b) 40,97 min; (c) 48,7%]

Řešení

$$T_1 = 305,15 \text{ K} \quad , \quad k_{c1} = 2,631 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$T_2 = 280,15 \text{ K} \quad , \quad c_{A0} = c_{B0} = 2,15 \text{ mol dm}^{-3} \quad , \quad \tau_{1/2} = 10,189 \text{ h}$$

$$k_{c2} = \frac{1}{c_{A0} \cdot \tau_{1/2}} = \frac{1}{2,15 \cdot 10,189 \cdot 3600} = 1,268 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$(a) E^* = \frac{R \cdot \ln \frac{k_{c2}}{k_{c1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{1,268 \cdot 10^{-5}}{2,631 \cdot 10^{-4}}}{\frac{1}{305,15} - \frac{1}{280,15}} = 86213,6 \text{ J mol}^{-1}$$

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

$$A = k_{c1} \cdot \exp\left(+\frac{E^*}{RT_1}\right) = 2,631 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{86213,6}{8,314 \cdot 305,15}\right)$$

$$A = 1,508 \cdot 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$(b) x = 0,28 c_{A0} \quad , \quad T_3 = 318,15 \text{ K} \quad , \quad c_{A0} = c_{B0} = 0,15 \text{ mol dm}^{-3} \quad ,$$

$$k_{c3} = A \cdot \exp\left(-\frac{E^*}{RT_3}\right) = 1,508 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{86213,6}{8,314 \cdot 318,15}\right) = 1,0547 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$c_A = c_{A0} - x = c_{A0} (1 - 0,28) = 0,15 \cdot 0,72 = 0,108 \text{ mol dm}^{-3} = c_B$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = k_c \cdot \tau \Rightarrow \tau = \frac{1}{1,0547 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1}{0,108} - \frac{1}{0,15}\right) = 2458,13 \text{ s} = 40,97 \text{ min}$$

$$(c) T_3 = 318,15 \text{ K} \quad , \quad c_{A0} = 0,15 \text{ mol dm}^{-3} \quad , \quad c_{B0} = 0,3 \text{ mol dm}^{-3} \quad , \quad \tau = 2458,13 \text{ s}$$

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

$$\nu_A = \nu_B = -1, \quad c_A = c_{A0} - x, \quad c_B = c_{B0} - x$$

$$\ln \frac{0,15 \cdot (0,3 - x)}{0,3 \cdot (0,15 - x)} = (0,3 - 0,15) \cdot 1,0547 \cdot 10^{-3} \cdot 2458,13 = 0,388885$$

$$\frac{0,15 \cdot (0,3 - x)}{0,3 \cdot (0,15 - x)} = 1,47534$$

$$0,3 - x = 0,442602 - 2,95068 x$$

$$x = \frac{0,442602 - 0,3}{1,95068} = 0,0731 \text{ mol dm}^{-3} = c_{A0} - c_A$$

$$100 \frac{x}{c_{A0}} = 100 \cdot \frac{0,0731}{0,15} = 48,73 \%$$