

Úloha 1-34 Reakce druhého řádu, teplotní závislost rychlostní konstanty

Pro reakci druhého řádu



byl při teplotě 613 K a počáteční koncentraci $c_{\text{R}0} = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ naměřen poločas 5 min. Stejný poločas byl naměřen při teplotě 630 K a počáteční koncentraci $c_{\text{R}0} = 1/6 \text{ mol dm}^{-3}$. Při jaké teplotě byl prováděn třetí pokus, jestliže při počáteční koncentraci $c_{\text{R}0} = 200 \text{ mol m}^{-3}$ bylo v reakční směsi po 360 s od počátku reakce zjištěno 13,805 mol.% složky X?

[$T = 640 \text{ K}$]

Řešení

$$\frac{dc_{\text{R}}}{(-3)d\tau} = k_c \cdot c_{\text{R}}^2, \quad \frac{1}{c_{\text{R}}} - \frac{1}{c_{\text{R}0}} = 3 \cdot k_c \cdot \tau$$

$T_1 = 613 \text{ K}$

$$c_{\text{R}0} = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\tau_{1/2} = 5 \text{ min}, \quad c_{\text{R}} = 0,5 c_{\text{R}0}$$

$$\frac{1}{0,5 c_{\text{R}0}} - \frac{1}{c_{\text{R}0}} = 3 \cdot k_c \cdot \tau_{1/2} \Rightarrow k_{c1} = \frac{1}{3 \cdot \tau_{1/2}} \cdot \frac{1}{c_{\text{R}0}} = \frac{1}{3 \cdot 5 \cdot 0,5} = \frac{1}{7,5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$T_2 = 630 \text{ K}$

$$c_{\text{R}0} = 1/6 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\tau_{1/2} = 5 \text{ min}$$

$$k_{c2} = \frac{1}{3 \cdot 5 \cdot \frac{1}{6}} = 0,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$E^* = \frac{R \cdot \ln \frac{k_{c2}}{k_{c1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{0,4}{1/7,5}}{\frac{1}{613} - \frac{1}{630}} = 207494,49 \text{ J mol}^{-1}$$

$T_3 = ?$, $\tau = 360 \text{ s} = 6 \text{ min}$, $c_{\text{B}0} = 200 \text{ mol m}^{-3} = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$

Balance: $c_{\text{R}} = c_{\text{R}0} - 3x$

$$c_{\text{S}} = 2x$$

$$c_{\text{X}} = 0,5x$$

$$\Sigma c = c_{\text{R}0} - 0,5x$$

$$\frac{c_{\text{X}}}{\Sigma c} = \frac{0,5x}{c_{\text{R}0} - 0,5x} = 0,13805$$

$$0,5x = 0,2 \cdot 0,13805 - 0,13805 \cdot 0,5 \cdot x \quad x = \frac{0,02761}{0,569025} = 0,04852$$

$$c_{\text{R}} = 0,2 - 3 \cdot 0,04852 = 0,05444 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$k_{c3} = \frac{1}{3\tau} \cdot \left(\frac{1}{c_{\text{R}}} - \frac{1}{c_{\text{R}0}} \right) = \frac{1}{3 \cdot 6} \cdot \left(\frac{1}{0,05444} - \frac{1}{0,2} \right) = 0,742714 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{1}{T_3} = \frac{1}{T_2} - \frac{R}{E^*} \cdot \ln \frac{k_{c3}}{k_{c2}} = \frac{1}{630} - \frac{8,314}{207494,49} \cdot \ln \frac{0,742714}{0,4} = 1,5625 \cdot 10^{-3}$$

$T_3 = 640 \text{ K}$