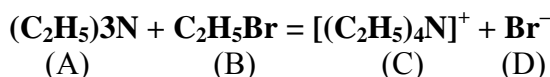


Úloha 1-37 Reakce druhého řádu, teplotní závislost rychlostní konstanty

Aktivační energie reakce druhého řádu



v benzenovém roztoku má hodnotu $11,2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Při 25°C a počátečních koncentracích $c_{\text{A}0} = 1,2 \text{ mol dm}^{-3}$ a $c_{\text{B}0} = 0,6 \text{ mol dm}^{-3}$ byl stanoven poločas (vzhledem ke klíčové složce) $\tau_{1/2} = 48,3 \text{ min}$. Vypočítejte, jak dlouho bude trvat, než při teplotě 33°C a počátečních koncentracích $c_{\text{A}0} = 0,7 \text{ mol dm}^{-3}$ a $c_{\text{B}0} = 0,9 \text{ mol dm}^{-3}$ klesne koncentrace složky B na 30 % původní hodnoty.

[239,6 min]

Řešení

$$E^* = 11,2 \text{ kcal mol}^{-1} = 11,2 \cdot 10^3 \cdot 4,184 \text{ J mol}^{-1} = 46860,8 \text{ J mol}^{-1}$$

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

$$c_{\text{B}} = c_{\text{B}0} - x$$

$$T_1 = 298,15 \text{ K}, \quad c_{\text{A}0} = 1,2 \text{ mol dm}^{-3}, \quad c_{\text{B}0} = 0,6 \text{ mol dm}^{-3} - \text{klíčová složka je B}$$

$$\tau_{1/2} = 48,3 \text{ min}$$

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

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

$$k_{c1} = \frac{1}{\tau_{1/2} \cdot (c_{\text{B}0} - c_{\text{A}0})} \ln \frac{c_{\text{A}0} \cdot (0,5 c_{\text{B}0})}{c_{\text{B}0} \cdot (c_{\text{A}0} - 0,5 c_{\text{B}0})} = \frac{1}{48,3 \cdot (0,6 - 1,2)} \cdot \ln \frac{1,2 \cdot 0,5 \cdot 0,6}{0,6 \cdot (1,2 - 0,5 \cdot 0,6)} =$$

$$k_{c1} = 0,013991 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$T_2 = 306,15 \text{ K}, \quad c_{\text{A}0} = 0,7 \text{ mol dm}^{-3}, \quad c_{\text{B}0} = 0,9 \text{ mol dm}^{-3} - \text{klíčová složka je A}$$

$$\text{Balance: } \begin{array}{l} c_{\text{B}} = 0,3 c_{\text{B}0} = 0,27 \text{ mol dm}^{-3} = c_{\text{B}0} - x \Rightarrow x = 0,9 - 0,27 = 0,63 \text{ mol dm}^{-3} \\ c_{\text{A}} = c_{\text{A}0} - x = 0,7 - 0,63 = 0,07 \text{ mol dm}^{-3} \end{array}$$

$$\ln \frac{k_{c2}}{k_{c1}} = \frac{E^*}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{46860,8}{8,314} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{306,15} \right) = 0,49399$$

$$k_{c2} = 1,63885 \cdot 0,013991 = 0,0229295 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\tau = \frac{1}{k_{c2} \cdot (c_{\text{B}0} - c_{\text{A}0})} \ln \frac{c_{\text{A}0} \cdot c_{\text{B}}}{c_{\text{B}0} \cdot c_{\text{A}}} = \frac{1}{0,0229295 \cdot (0,9 - 0,7)} \cdot \ln \frac{0,7 \cdot 0,27}{0,9 \cdot 0,07} = 239,563 \text{ min}$$