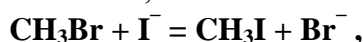


Úloha 1-42 Teplotní závislost rychlostní konstanty

Jodace brommethanu v methanolovém roztoku,



má aktivační energii $76,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Rychlostní konstanta reakce má při teplotě 8°C hodnotu $0,16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

(a) Jaký je celkový řád této reakce?

(b) Sestavte rovnici pro teplotní závislost rychlostní konstanty.

(c) Jsou-li při teplotě 25°C počáteční koncentrace brommethanu $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ a jodidu $0,7 \text{ mol dm}^{-3}$, vypočítejte, kolik brommethanu zbude v roztoku po 20 minutách od počátku reakce.

(d) Za jak dlouho dosáhneme teplotě 25°C stejné koncentrace brommethanu, vezmeme-li stejné počáteční koncentrace obou složek, $0,7 \text{ mol dm}^{-3}$?

[(a) $n = 2$; (b) $k_c / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 2,3 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-76200/RT)$; (c) $c_B = 0,2528 \text{ mol dm}^{-3}$; (d) $\tau = 41 \text{ min}$]

Řešení

(a) Z rozměru rychlostní konstanty:

$$[k_c] = (\text{koncentrace})^{(1-n)} \text{ čas}^{-1} = (\text{mol cm}^{-3})^{(1-n)} \text{ s}^{-1} = \text{mol}^{(1-n)} \text{ cm}^{-3(1-n)} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{c1} = 0,16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$$

$$1 - n = -1 \Rightarrow n = 2$$

(b) $E^* = 76,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$T_1 = 281,15 \text{ K} , \quad k_{c1} = 0,16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$A = k_{c1} \cdot \exp\left(\frac{E^*}{RT_1}\right) = 0,16 \cdot \exp\left(\frac{76200}{8,314 \cdot 281,15}\right) = 2,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ = 2,3 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Teplotní závislost:

$$k_c / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 2,3 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-76200/RT)$$

(c) $T_2 = 298,15 \text{ K}$

$$k_{c2} = 2,3 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{76200}{8,314 \cdot 298,15}\right) = 1,0264 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau = 20 \text{ min} , \quad c_{B0} = 0,5 \text{ mol dm}^{-3} , \quad c_{I0} = 0,7 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\ln \frac{c_{B0} \cdot (c_{I0} - x)}{c_{I0} \cdot (c_{B0} - x)} = (c_{I0} - c_{B0}) \cdot k_{c2} \cdot \tau = (0,7 - 0,5) \cdot 1,0264 \cdot 10^{-3} \cdot 20 \cdot 60 = 0,246336$$

$$\frac{0,5 \cdot (0,7 - x)}{0,7 \cdot (0,5 - x)} = 1,27933$$

$$0,7 - x = 0,895531 - 1,791062 x$$

$$x = \frac{0,895531 - 0,7}{1,791062} = 0,247175$$

$$c_B = c_{B0} - x = 0,5 - 0,247175 = 0,25282 \text{ mol dm}^{-3}$$

(d) $c_{B0} = c_{I0} = 0,7 \text{ mol dm}^{-3}$

$$\frac{1}{c_B} - \frac{1}{c_{B0}} = k_c \cdot \tau$$

$$\tau = \frac{1}{k_c} \cdot \left(\frac{1}{c_B} - \frac{1}{c_{B0}} \right) = \frac{1}{1,0264 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1}{0,25282} - \frac{1}{0,7} \right) = 2461,82 \text{ s} = 41 \text{ min}$$