Úloha 2-7 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření odporu

Ve vodném roztoku probíhá iontová reakce, kterou je možno schematicky zapsat

$$\mathbf{3\,A^- + B = R^- + S^{2-} + D}$$

Kinetika reakce je sledována měřením odporu vodivostní nádobky, v níž reakce probíhá, v závislosti na reakční době. Počáteční koncentrace složek jsou $(c_{A-})_0 = 0{,}018$; $c_{B0} = 0{,}006$ mol dm^{-3}. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce. Rozhodněte, zda reakce je
(a) čtvrtého řádu, tj. prvého vzhledem k B a třetího vzhledem k A,
(b) druhého řádu (prvého vzhledem k A, prvého vzhledem k B).
Určete hodnoty rychlostních konstant k_{cB} a k_{cA}.

τ/min	R/Ω
0	612
4	786
6	841
8	884
10	919
14	970
16	990
18	1006
20	1021
∞	1235

[$n = 2$; $\alpha = 1$; $\beta = 1$; $k_{cB} = 10{,}772$ dm^3 mol^{-1} min^{-1} ; $k_{cA} = 3\,k_{cB} = 32{,}316$ dm^3 mol^{-1} min^{-1}]

Řešení

Bilance: Počáteční směs je stechiometrická: $(c_{A-})_0/\nu_A = c_{B0}/\nu_B$

$$c_B = c_{B0} - x$$
$$c_{A-} = (c_{A-})_0 - 3\,x = 3\,c_{B0} - 3\,x = 3\,(c_{B0} - x) = 3\,c_B$$

Vztah mezi naměřenou hodnotou R a okamžitými koncentracemi

V čase $\tau \to \infty$ $c_{B\infty} = 0 = (c_B)_0 - x_\infty \quad \Rightarrow \quad x_\infty = (c_B)_0$

$$R = R_\infty = 1235\ \Omega$$

$$\kappa = \frac{C}{R} = \Sigma\kappa_i = (\lambda_A \cdot c_{A0} + \lambda_B \cdot c_{B0}) + x\cdot\lambda_R + x\cdot\lambda_S + x\cdot\lambda_D - 3\,x\cdot\lambda_A - x\cdot\lambda_B$$

$$\kappa = \underbrace{(\lambda_A \cdot c_{A0} + \lambda_B \cdot c_{B0})}_{\kappa_0} + x\cdot\underbrace{(\lambda_R + \lambda_S + \lambda_D - 3\,\lambda_A - \lambda_B)}_{\Delta\lambda}$$

(C – konstanta nádobky)

$$\left.\begin{aligned} \kappa - \kappa_0 &= x\cdot\Delta\lambda \\ \kappa_\infty - \kappa_0 &= x_\infty\cdot\Delta\lambda = c_{B0}\cdot\Delta\lambda \end{aligned}\right\} \quad \frac{\kappa-\kappa_0}{\kappa_\infty-\kappa_0} = \frac{x\cdot\Delta\lambda}{c_{B0}\cdot\Delta\lambda} \quad \Rightarrow \quad x = c_{B0}\,\frac{\kappa-\kappa_0}{\kappa_\infty-\kappa_0}$$

$$c_B = c_{B0} - x = c_{B0} - c_{B0}\,\frac{\kappa-\kappa_0}{\kappa_\infty-\kappa_0} = c_{B0}\,\frac{\kappa_\infty-\kappa_0-(\kappa-\kappa_0)}{\kappa_\infty-\kappa_0} = c_{B0}\,\frac{\kappa_\infty-\kappa}{\kappa_\infty-\kappa_0} =$$
$$= c_{B0}\cdot\frac{(C/R)_\infty-(C/R)}{(C/R)_\infty-(C/R)_0} = c_{B0}\cdot\frac{(1/R)_\infty-(1/R)}{(1/R)_\infty-(1/R)_0}$$

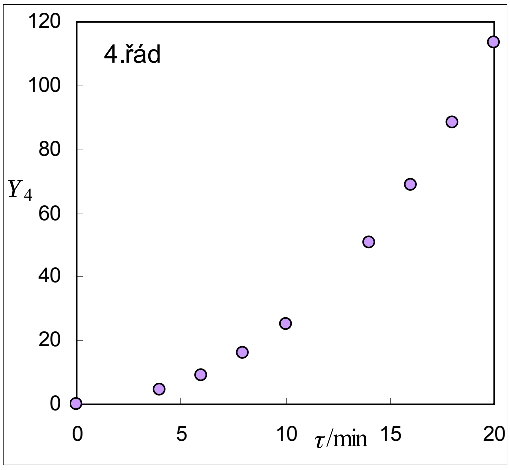
(a) $n = 4$; $\alpha = 3$; $\beta = 1$

$$-\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{dc_A}{(-3)d\tau} = k_c\cdot c_A^3\cdot c_B = k_c\cdot(3\,c_B)^3\cdot c_B = 27\,k_c\cdot c_B^4$$

$$27\,k_{c4}\cdot\tau = \frac{1}{3}\left(c_B^{-3} - c_{B0}^{-3}\right) = \frac{1}{3}\left(\left(c_{B0}\cdot\frac{(1/R)_\infty-(1/R)}{(1/R)_\infty-(1/R)_0}\right)^{-3} - c_{B0}^{-3}\right)$$

$$81\,k_{c2}\cdot\tau\cdot c_{B0}^3 = \left(\frac{(1/R)_\infty-(1/R)_0}{(1/R)_\infty-(1/R)}\right)^3 - 1 \equiv Y_4 \quad , \quad k_{c2} = \frac{Y_4}{81\cdot\tau\cdot c_{B0}^3} \quad , \quad \delta = 100\cdot\frac{|\bar{k}_{c4} - k_{c4}|}{\bar{k}_{c4}}$$

τ	R	Y_2	k_{c4}	δ
min	Ω		$(\mathrm{mol\ dm^{-3}})^{-3}\ \mathrm{min^{-1}}$	%
0	612	0		
4	786	4,65898	2,3966	63,725
6	841	9,2591	3,1753	51,938
8	884	15,8518	4,0771	38,288
10	919	24,9475	5,1332	22,303
14	970	50,7354	7,4567	12,866
16	990	68,6013	8,8222	33,534
18	1006	88,4329	10,1089	53,011
20	1021	113,563	11,6835	76,843
∞	1235			
		průměr	6,6067	44,063



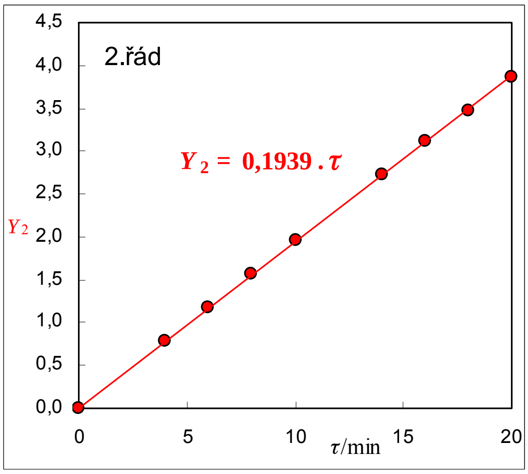
(b) $n = 2$; $\alpha = 1$; $\beta = 1$

$$-\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{(-3)\mathrm{d}\tau} = k_c \cdot c_\mathrm{A} \cdot c_\mathrm{B} = k_c \cdot 3c_\mathrm{B} \cdot c_\mathrm{B} = 3\,k_c \cdot c_\mathrm{B}^2$$

$$3\,k_{c2} \cdot \tau = \frac{1}{c_\mathrm{B}} - \frac{1}{c_{\mathrm{B}0}} = \frac{1}{c_{\mathrm{B}0} \cdot \dfrac{(1/R)_\infty - (1/R)}{(1/R)_\infty - (1/R)_0}} - \frac{1}{c_{\mathrm{B}0}}$$

$$3\,k_{c2} \cdot \tau \cdot c_{\mathrm{B}0} = \frac{(1/R)_\infty - (1/R)_0}{(1/R)_\infty - (1/R)} - 1 \equiv Y_2 \quad , \quad k_{c2} = \frac{Y_2}{3 \cdot \tau \cdot c_{\mathrm{B}0}} \quad , \; \delta = 100 \cdot \frac{|\bar{k}_{c2} - k_{c2}|}{\bar{k}_{c2}}$$

τ	R	Y_2	k_{c2}	δ
min	Ω		$\mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ min^{-1}}$	%
0	612	0		
4	786	0,782021	10,8614	0,417
6	841	1,172883	10,8600	0,404
8	884	1,563786	10,8596	0,400
10	919	1,9605	10,8917	0,696
14	970	2,726168	10,8181	0,017
16	990	3,113445	10,8106	0,053
18	1006	3,471972	10,7160	0,928
20	1021	3,856782	10,7133	0,953
∞	1235			
		průměr	10,8163	0,483

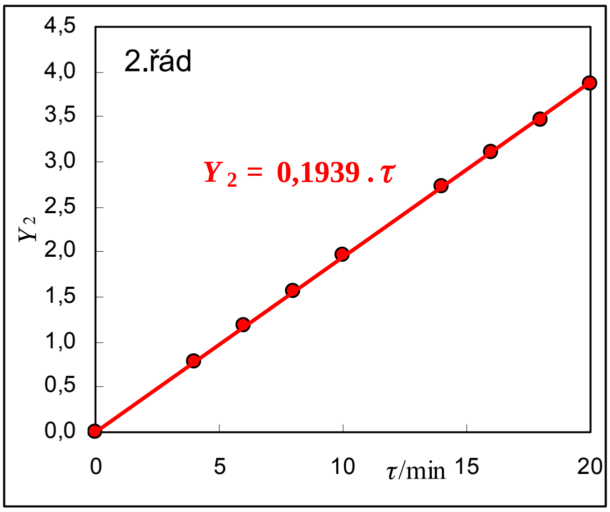


Reakce je druhého řádu, $\alpha = 1$; $\beta = 1$ – závislost Y_2 na τ je lineární, střední odchylka vypočtených hodnot rychlostní konstanty je desetkrát menší než u reakce 4. řádu

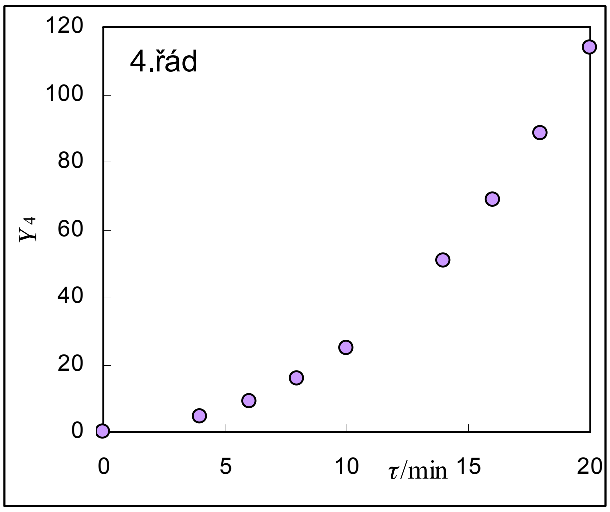
$$3\,k_{c2} \cdot \tau \cdot c_{\mathrm{B}0} = Y_2 = 0{,}1939 \cdot \tau \qquad (c_{\mathrm{B}0} = 0{,}006\ \mathrm{mol\ dm^{-3}})$$

$$k_{c2} = k_{c\mathrm{B}} = \frac{0{,}1939}{3\,c_{\mathrm{B}0}} = \frac{0{,}1939}{3 \cdot 0{,}006} = 10{,}772\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ min^{-1}}$$

$$\frac{k_{c\mathrm{A}}}{\nu_\mathrm{A}} = \frac{k_{c\mathrm{B}}}{\nu_\mathrm{B}} \;\Rightarrow\; k_{c\mathrm{A}} = \frac{(-3)}{(-1)} \cdot k_{c\mathrm{B}}\, 3 \cdot k_{c\mathrm{B}} = 32{,}316\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ min^{-1}}$$



2.řád
$Y_2 = 0,1939 . \tau$
Y_2
τ/min
0,0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
3,0
3,5
4,0
4,5
0
5
10
15
20



4.řád
Y_4
τ/min
0
20
40
60
80
100
120
0
5
10
15
20