

Úloha 2-16 Řád reakce a rychlostní konstanta metodou poločasů

Rozpad látky A_3 v methanolovém roztoku, $A_3 = 3 A$, byl sledován při teplotě 20°C měřením poločasu v závislosti na počáteční koncentraci A_3 . Výsledky měření uvádí tabulka.

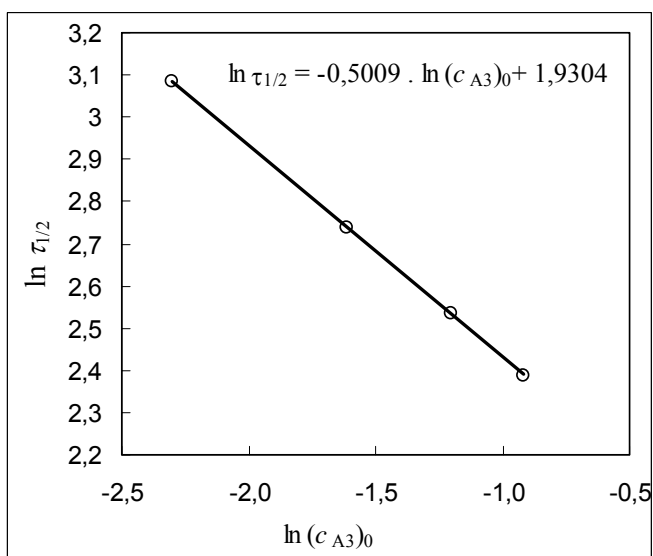
$(c_{A_3})_0$	$\tau_{1/2}$
mol dm^{-3}	min
0,1	21,83
0,2	15,44
0,3	12,6
0,4	10,9

- (a) Stanovte řád reakce a rychlostní konstantu při 20°C .
 (b) Je-li aktivační energie uvedené reakce $13,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, vypočítejte koncentrace A_3 a A po 10 minutách, provádíme-li reakci při teplotě 35°C a vycházíme-li z roztoku čisté A_3 o koncentraci $0,27 \text{ mol dm}^{-3}$.

[(a) $n = 1,5$; $k_c = 0,12 (\text{mol dm}^{-3})^{-0,5} \text{ min}^{-1}$; (b) $c_{A_3} = 0,0689 \text{ mol dm}^{-3}$; $c_A = 0,6033 \text{ mol dm}^{-3}$]

Řešení

$(c_{A_3})_0$	$\tau_{1/2}$	$\ln (c_{A_3})_0$	$\ln \tau_{1/2}$
mol dm^{-3}	min		
0,1	21,83	-2,30259	3,083285
0,2	15,44	-1,60944	2,736962
0,3	12,6	-1,20397	2,533697
0,4	10,9	-0,91629	2,388763



- (a) Výpočet řádu reakce a rychlostní konstanty

Rovnice n -tého řádu:

$$(c_{A_3})^{1-n} - (c_{A_3})_0^{1-n} = |v_A| \cdot k_c \cdot (n-1) \cdot \tau$$

$$v_A = -1, \tau = \tau_{1/2}, c_{A_3} = (c_{A_3})_0/2$$

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot k_c} + (1-n) \cdot \ln (c_{A_3})_0$$

z grafu:

$$\ln \tau_{1/2} = 1,9304 + (-0,5) \cdot \ln (c_{A_3})_0$$

$$1 - n = -0,5 \Rightarrow n = 1,5$$

$$\ln \frac{2^{1,5-1} - 1}{(1,5-1) \cdot k_c} = 1,9304 \Rightarrow k_c(293,15 \text{ K}) = \frac{2^{0,5} - 1}{0,5 \cdot 6,89227} = 0,12 (\text{mol dm}^{-3})^{-0,5} \text{ min}^{-1}$$

- (b) $E^* = 13,7 \text{ kcal mol}^{-1} = 13,7 \cdot 10^3 \cdot 4,184 \text{ J mol}^{-1}$

$$t_1 = 20^\circ\text{C} \quad T_1 = 293,15 \text{ K}$$

$$k_{c1} = k_c(293,15 \text{ K})$$

$$t_2 = 35^\circ\text{C} \quad T_2 = 308,15 \text{ K}$$

$$(c_{A_3})_0 = 0,27 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\tau = 10 \text{ min}$$

$$\ln \frac{k_{c2}}{k_{c1}} = \frac{13,7 \cdot 10^3 \cdot 4,184}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{293,15} - \frac{1}{308,15} \right) = 1,14486$$

$$k_{c2} = 3,1419 \cdot k_{c1}(293,15 \text{ K}) = 3,1419 \cdot 0,12 = 0,377 (\text{mol dm}^{-3})^{-0,5} \text{ min}^{-1}$$

Rovnice pro n -tý řád

$$(c_{A3})^{1-n} - (c_{A3})_0^{1-n} = k_c \cdot (n-1) \cdot \tau$$

$$c_{A3}^{1-1,5} - (c_{A3})_0^{1-1,5} = k_c \cdot (1,5-1) \cdot \tau$$

$$c_{A3} = \left((c_{A3})_0^{-0,5} + k_c \cdot 0,5 \cdot \tau \right)^{-2} = \left(0,27^{0,5} + 0,377 \cdot 0,5 \cdot 10 \right)^{-2} = 3,8095^{-2}$$

$$c_{A3} = 0,0689 \text{ mol dm}^{-3}$$

Balance:

$$c_{A3} = (c_{A3})_0 - x \quad \Rightarrow \quad x = (c_{A3})_0 - c_{A3} = 0,27 - 0,0689 = 0,2011 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_A = 3x = 3 \cdot 0,2011 = 0,6033 \text{ mol dm}^{-3}$$