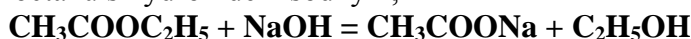


Úloha 2-4 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření vodivosti

Reakce ethyloctanu s hydroxidem sodným,



byla sledována pomocí měření vodivosti reagujícího systému. Na počátku, kdy koncentrace obou výchozích složek byly stejné, $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, byla měrná vodivost κ_0 . V závislosti na čase byla měřena hodnota poměru κ/κ_0 . Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce. Po dokončení reakce byla zjištěna hodnota $\kappa_\infty/\kappa_0 = 0,359$. Určete řád reakce a hodnotu rychlostní konstanty.

τ / min	κ/κ_0
5	0,8424
9	0,7630
13	0,7059
18	0,6539
22	0,6223
28	0,5858

$$[n = 2; k_c = 6,52 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}]$$

Řešení

Bilance: stejné počáteční koncentrace $(c_E)_0 = (c_{\text{NaOH}})_0 = c_0 = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$

$$c_E = c_{\text{NaOH}} = c_0 - x$$

$$c_{\text{CH}_3\text{COONa}} = c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = x$$

$$\kappa = \sum \kappa_i = (\lambda_E \cdot c_0 + \lambda_{\text{NaOH}} \cdot c_0)$$

$$+ x \cdot \lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}} + x \cdot \lambda_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - x \cdot \lambda_E - x \cdot \lambda_{\text{NaOH}}$$

$$= c_0 \cdot (\lambda_E + \lambda_{\text{NaOH}}) + x \cdot (\lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}} + \lambda_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - \lambda_E - \lambda_{\text{NaOH}})$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{\kappa_0} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\Delta\lambda}$$

V čase $\tau \rightarrow \infty$ $c_{E\infty} = 0 = c_0 - x_\infty \Rightarrow x_\infty = c_0$,

$$\kappa - \kappa_0 = x \cdot \Delta\lambda$$

$$\kappa_\infty - \kappa_0 = x_\infty \cdot \Delta\lambda = c_0 \cdot \Delta\lambda$$

$$\frac{\kappa - \kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa_0} = \frac{x \cdot \Delta\lambda}{c_0 \cdot \Delta\lambda}, \quad x = c_0 \frac{\kappa - \kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa_0}$$

$$c_E = c_0 - x = c_0 - c_0 \frac{\kappa - \kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa_0} = c_0 \frac{\kappa_\infty - \kappa_0 - (\kappa - \kappa_0)}{\kappa_\infty - \kappa_0} = c_0 \frac{\kappa_\infty - \kappa}{\kappa_\infty - \kappa_0}$$

$$\frac{c_0}{c_E} = \frac{\kappa_\infty - \kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa}$$

• Je-li reakce 1. řádu, platí

$$k_{c1} \cdot \tau = \ln \frac{c_0}{c_E} = \ln \frac{\kappa_\infty - \kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa} = \ln \frac{\kappa_\infty / \kappa_0 - 1}{\kappa_\infty / \kappa_0 - \kappa / \kappa_0},$$

výraz $Y_1 \equiv \ln \frac{\kappa_\infty / \kappa_0 - 1}{\kappa_\infty / \kappa_0 - \kappa / \kappa_0}$ je lineární funkcí času a hodnoty vypočítaných konstant k_{c1} jsou pro různé časy stejné.

• Je-li reakce 2. řádu, platí $k_{c2} \cdot \tau = \frac{1}{c_E} - \frac{1}{c_0}$, $k_{c2} \cdot c_0 \cdot \tau = \frac{c_0}{c_E} - 1$

$$k_{c2} \cdot c_0 \cdot \tau = \frac{\kappa_\infty - \kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa} - 1 = \frac{\kappa_\infty - \kappa_0 - \kappa_\infty + \kappa}{\kappa_\infty - \kappa} = \frac{\kappa - \kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa} = \frac{\kappa / \kappa_0 - 1}{\kappa_\infty / \kappa_0 - \kappa / \kappa_0}$$

V tomto případě je $Y_2 \equiv \frac{\kappa / \kappa_0 - 1}{\kappa_\infty / \kappa_0 - \kappa / \kappa_0}$ lineární funkcí času a hodnoty vypočítaných konstant k_{c2} jsou pro různé časy stejné.

Vypočítané hodnoty (pomocí EXCELU) jsou uvedeny v následující tabulce.

τ /min	κ/κ_0	$Y_1 \equiv \ln \frac{\frac{\kappa_\infty}{\kappa_0} - 1}{\frac{\kappa_\infty}{\kappa_0} - \frac{\kappa}{\kappa_0}}$	$k_{c1} = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{\frac{\kappa_\infty}{\kappa_0} - 1}{\frac{\kappa_\infty}{\kappa_0} - \frac{\kappa}{\kappa_0}}$	$Y_2 \equiv \frac{\frac{\kappa}{\kappa_0} - 1}{\frac{\kappa_\infty}{\kappa_0} - \frac{\kappa}{\kappa_0}}$	$k_{c2} = \frac{1}{c_0 \cdot \tau} \cdot \frac{\frac{\kappa}{\kappa_0} - 1}{\frac{\kappa_\infty}{\kappa_0} - \frac{\kappa}{\kappa_0}}$
0	1	0,00000		0,00000	
5	0,8424	0,28218	0,056436998	0,32602	6,52048
9	0,763	0,46161	0,051290509	0,58663	6,51815
13	0,7059	0,61399	0,047230223	0,84779	6,52150
18	0,6539	0,77639	0,043132952	1,17362	6,52010
22	0,6223	0,88974	0,040442518	1,43449	6,52039
28	0,5858	1,03896	0,037105746	1,82628	6,52242
∞	0,359				

Z vypočítaných hodnot rychlostních konstant (4. a 6. sloupec tabulky) a z grafu Y_1 a Y_2 proti času je zřejmé, že

reakce je druhého řádu:

$$Y_2 = \underbrace{k_{c2} \cdot c_0}_{\text{konst}} \cdot \tau$$

$$Y_2 = 0,06521 \cdot \tau = k_{c2} \cdot c_0 \cdot \tau$$

$$k_{c2} = 0,06521/0,01 = 6,52 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

