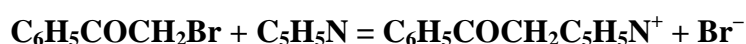


## Úloha 2-13 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření odporu

Reakce fenacetyl bromidu s pyridinem v methanolu,

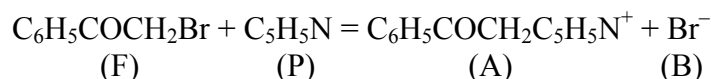


byla při 35°C sledována měřením odporu reagující směsi. Počáteční koncentrace obou složek byly stejné, 0,0285 mol dm<sup>-3</sup>. Stanovte řád reakce a rychlostní konstantu reakce.

$\tau$ /min	$R$ / $\Omega$	$\tau$ /min	$R$ / $\Omega$
7	45000	110	5100
28	14150	127	4560
53	9200	153	3958
68	7490	203	3220
84	6310	$\infty$	801
99	5537		

$$[n = 2; k_c = 0,0548 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}]$$

### Řešení



Bilance koncentrací:

$$\begin{aligned} c_{\text{F}0} = c_{\text{P}0} = c_0 \quad \alpha &= \frac{c_0 - c_{\text{F}}}{c_0} \quad c_{\text{F}} = c_{\text{P}} = c_0 - \alpha \cdot c_0 \\ c_{\text{A}} = c_{\text{B}} &= \alpha \cdot c_0 \end{aligned}$$

Vztah mezi koncentrací výchozí složky a odporem reagující směsi

V čase  $\tau \rightarrow \infty$ :  $c_{\text{F}\infty} = 0$ ,  $\alpha_{\infty} = 1$ ,  $R = R_{\infty} = 801 \Omega$

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{C}{R} = \sum \kappa_i = (\lambda_{\text{F}} \cdot c_0 + \lambda_{\text{P}} \cdot c_0) + \alpha \cdot c_0 \cdot \lambda_{\text{A}} + \alpha \cdot c_0 \cdot \lambda_{\text{B}} - \alpha \cdot c_0 \cdot \lambda_{\text{F}} - \alpha \cdot c_0 \cdot \lambda_{\text{P}} \\ (C - \text{konstanta nádobky}) &= (\underbrace{\lambda_{\text{F}} \cdot c_0 + \lambda_{\text{P}} \cdot c_0}_{\kappa_0}) + \alpha \cdot [c_0 \cdot (\underbrace{\lambda_{\text{A}} + \lambda_{\text{B}} - \lambda_{\text{F}} - \lambda_{\text{P}}}_{\Delta\lambda})] \end{aligned}$$

$$\kappa - \kappa_0 = \alpha \cdot c_0 \cdot \Delta\lambda$$

$$\kappa_{\infty} - \kappa_0 = \alpha_{\infty} \cdot c_0 \cdot \Delta\lambda = c_0 \cdot \Delta\lambda$$

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

$$\frac{c_{\text{F}}}{c_0} = \frac{c_0 \cdot (1 - \alpha)}{c_0} = 1 - \frac{\kappa - \kappa_0}{\kappa_{\infty} - \kappa_0} = \frac{\kappa_{\infty} - \kappa_0 - \kappa + \kappa_0}{\kappa_{\infty} - \kappa_0} = \frac{\kappa_{\infty} - \kappa}{\kappa_{\infty} - \kappa_0} = \frac{(C/R)_{\infty} - (C/R)}{(C/R)_{\infty} - (C/R)_0} = \frac{(1/R)_{\infty} - (1/R)}{(1/R)_{\infty} - (1/R)_0}$$

Integrální rychlostní rovnice:

$$1. \text{ řád: } k_{c1} \cdot \tau = \ln \frac{c_{\text{F}}}{c_0} = \ln \frac{(1/R)_{\infty} - (1/R)}{(1/R)_{\infty} - (1/R)_0} = \underbrace{-\ln \left[ \frac{(1/R)_{\infty} - (1/R)_0}{(1/R)_{\infty} - (1/R)} \right]}_{\text{konst}} + \ln \left[ \frac{(1/R)_{\infty} - (1/R)}{(1/R)_{\infty} - (1/R)_0} \right] \quad (R_0 \text{ není zadáno})$$

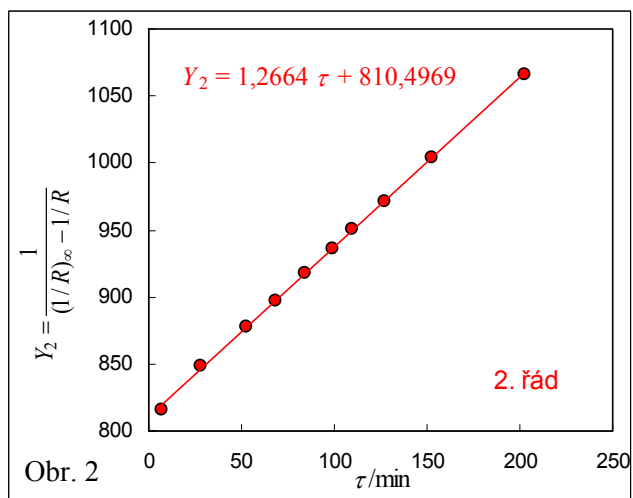
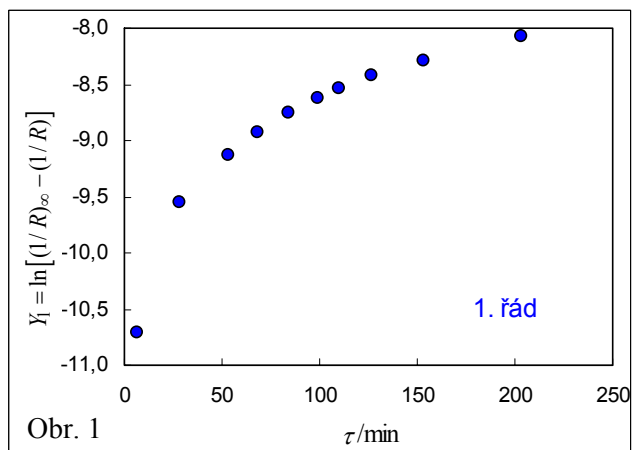
$$\underbrace{\ln \left[ \frac{(1/R)_{\infty} - (1/R)}{(1/R)_{\infty} - (1/R)_0} \right]}_{Y_1} = \underbrace{\ln \left[ \frac{(1/R)_{\infty} - (1/R)_0}{(1/R)_{\infty} - (1/R)} \right]}_{\text{úsek}} + \underbrace{k_{c1}}_{\text{směrnice}} \cdot \tau$$

$$2. \text{ řád: } k_{c2} \cdot \tau = \frac{1}{c_{\text{F}}} - \frac{1}{c_0} = \frac{1}{c_0 \cdot (1 - \alpha)} - \frac{1}{c_0}$$

$$k_{c2} \cdot \tau \cdot c_0 + 1 = \frac{(1/R)_{\infty} - (1/R)_0}{(1/R)_{\infty} - (1/R)} = \underbrace{\frac{(1/R)_{\infty} - (1/R)_0}{(1/R)_{\infty} - (1/R)}}_{\text{konst}} \cdot \frac{1}{(1/R)_{\infty} - 1/R}$$

$$\underbrace{\frac{1}{(1/R)_{\infty} - 1/R}}_{Y_2} = \underbrace{\frac{1}{(1/R)_{\infty} - (1/R)_0}}_{\text{úsek}} + \underbrace{\frac{k_{c2} \cdot c_0}{(1/R)_{\infty} - (1/R)_0}}_{\text{směrnice}} \cdot \tau$$

$\tau$	$R$	$Y_1$	$Y_2$
min	$\Omega$		
7	45000	-10,7144	815,5162
28	14150	-9,5575	849,0636
53	9200	-9,1270	877,3902
68	7490	-8,9213	896,9188
84	6310	-8,7499	917,4641
99	5537	-8,6192	936,4732
110	5100	-8,5370	950,2442
127	4560	-8,4251	971,6840
153	3958	-8,2835	1004,2312
203	3220	-8,0771	1066,2340
$R_\infty$	801		



Závislost  $Y_2$  na čase je lineární

↓

datům vyhovuje **kinetika 2.řádu**

°z grafu:

$$Y_2 = 810,4969 + 1,2664 \cdot \tau$$

$$Y_2 = \underbrace{\frac{1}{(1/R)_\infty - (1/R)_0}}_{\text{úsek}} + \underbrace{\frac{k_{c2} \cdot c_0}{(1/R)_\infty - (1/R)_0}}_{\text{směrnice}} \cdot \tau$$

Výpočet  $R_0$ :

$$\frac{1}{(1/R)_\infty - (1/R)_0} = 810,4969 \Rightarrow \frac{1}{R_0} = \frac{1}{R_\infty} + \frac{1}{810,4969} = \frac{1}{801} + \frac{1}{810,4969} = 1,4628 \cdot 10^{-5}$$

$$R_0 = 68360 \Omega$$

Výpočet  $k_{c2}$

$$\frac{k_{c2} \cdot c_0}{(1/R)_\infty - (1/R)_0} = 1,2664$$

$$k_{c2} = 1,2664 \cdot \frac{(1/R)_\infty - (1/R)_0}{c_0} = 1,2664 \cdot \frac{(1/810,4969)}{0,0285} = 0,054825 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$