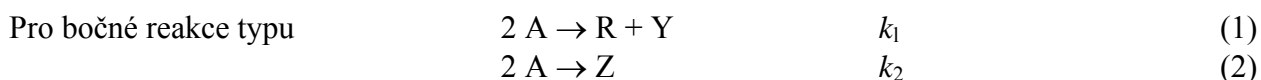


Úloha 3-26 Rozvětvené bočné reakce druhého řádu, teplotní závislost rychlostních konstant



jsou teplotní závislosti rychlostních konstant vyjádřeny rovnicemi:

$$k_1 / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 1 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{7600}{T}\right) \quad \text{a} \quad k_2 / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 3,5 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{9820}{T}\right)$$

Obsahuje-li 2,5 dm³ roztoku na počátku 0,5 mol A a 0,05 mol Y,

(a) vypočítejte, jaké bude složení směsi A, R, Y, a Z (v mol.%) při teplotě 39°C po 20 min od počátku reakce,

(b) odvoďte vztah pro závislost poměru okamžitých koncentrací látek Z a R (c_Z/c_R) na teplotě.

Chceme-li získat větší množství Z, je výhodnější provádět reakci při 20°C nebo při 50°C?

$$\left[\begin{array}{l} \text{(a) } 68,49 \text{ mol.\% A; } 12,51 \text{ mol.\% Z; } 4,39 \text{ mol.\% R; } 14,61 \text{ mol.\% Y;} \\ \text{(b) } \frac{c_Z}{c_R} = \frac{k_2}{k_1} = 3,5 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{2200}{T}\right), \text{ při } 20^\circ\text{C } \frac{c_Z}{c_R} = 1,8; \text{ při } 50^\circ\text{C } \frac{c_Z}{c_R} = 3,635 \\ \text{– vyšší teploty jsou výhodnější pro vznik Z} \end{array} \right]$$

Řešení

$$T = 312,15 \text{ K} \quad , \quad c_{A0} = 0,5/2,5 = 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \quad , \quad c_{Y0} = 0,05/2,5 = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$k_1 = 1 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{7600}{312,15}\right) = 2,66756 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 3,5 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{9820}{312,15}\right) = 7,6112 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau = 20 \text{ min}$$

$$\begin{aligned} \text{Balance} \quad c_A &= c_{A0} - 2x_1 - 2x_2 \\ c_R &= x_1 \\ c_Y &= c_{Y0} + x_1 \\ c_Z &= x_2 \\ \Sigma c &= c_{B0} + c_{Y0} - x_1 \end{aligned}$$

$$\frac{dc_A}{(-2)d\tau} = k_1 \cdot c_A^2 + k_2 \cdot c_A^2$$

$$c_A = \frac{c_{A0}}{1 + 2c_{A0} \cdot (k_1 + k_2) \cdot \tau} = \frac{0,2}{1 + 2 \cdot 0,2 \cdot (2,66756 \cdot 10^{-4} + 7,6112 \cdot 10^{-4}) \cdot 20 \cdot 60}$$

$$c_A = 0,13392 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\frac{dc_R}{d\tau} = k_1 \cdot c_A^2 = k_1 \cdot \left(\frac{c_{A0}}{1 + 2c_{A0} \cdot (k_1 + k_2) \cdot \tau} \right)^2$$

$$c_R - c_{R0} = k_1 \cdot c_{A0}^2 \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + 2c_{A0} \cdot (k_1 + k_2) \cdot \tau} \right) \quad , \quad c_{R0} = 0$$

$$c_R = c_{R0} + \frac{k_1 \cdot c_{A0}^2 \cdot \tau}{(1 + 2c_{A0} \cdot (k_1 + k_2) \cdot \tau)} = 0 + \frac{2,66756 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2^2 \cdot 20 \cdot 60}{[1 + 2 \cdot 0,2 \cdot (2,66756 \cdot 10^{-4} + 7,6112 \cdot 10^{-4}) \cdot 20 \cdot 60]}$$

$$c_R = 8,57382 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} = x_1$$

$$c_Y = c_{Y0} + x_1 = c_{Y0} + c_R = 0,02 + 8,57382 \cdot 10^{-3} = 0,02857382 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\frac{dc_Z}{d\tau} = k_2 \cdot c_A^2 = k_2 \cdot \left(\frac{c_{A0}}{1 + 2 c_{A0} \cdot (k_1 + k_2) \cdot \tau} \right)^2$$

$$c_Z - c_{Z0} = k_2 \cdot c_{A0}^2 \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + 2 c_{A0} \cdot (k_1 + k_2) \cdot \tau} \right) , \quad c_{Z0} = 0$$

$$c_Z = \frac{k_2}{k_1} \cdot c_R = \frac{7,6112 \cdot 10^{-4}}{2,66756 \cdot 10^{-4}} \cdot 8,57382 \cdot 10^{-3} = 0,024463 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$(b) \quad \frac{c_Z}{c_R} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{3,5 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{9820}{T}\right)}{1 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{7600}{T}\right)} = 3,5 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-9820 + 7600}{T}\right)$$

$$\frac{c_Z}{c_R} = 3,5 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{2220}{T}\right)$$

$$\left(\frac{c_Z}{c_R} \right)_{293,15} = 1,8$$

$$\left(\frac{c_Z}{c_R} \right)_{323,15} = 3,635 \quad \text{Při } 50^\circ\text{C vzniká větší množství Z.}$$