

Úloha 3-30 Následné reakce, $k_1 \neq k_2$

Látka S se rozkládá následnými reakcemi:



s rychlostními konstantami $k_1 = 0,03 \text{ s}^{-1}$ a $k_2 = 2,4 \text{ min}^{-1}$. Vycházíme-li z roztoku, který obsahuje všechny složky a to v koncentracích $c_{S0} = 1,2 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{R0} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ a $c_{T0} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$,

(a) vypočítejte složení reakční směsi v mol.% po 30 s od počátku reakce,

(b) zjistěte, zda koncentrace meziproductu R v tomto okamžiku stoupá nebo klesá.

(a) 34,85 mol.% S; 29,25 mol.% R; 35,90 mol.% T; (b) $dc_R/d\tau = -0,001742 < 0$,
koncentrace B klesá, je za maximem

Řešení

$$k_1 = 0,03 \text{ s}^{-1}; \quad k_2 = 2,4 \text{ min}^{-1} = 2,4/60 \text{ s}^{-1} = 0,04 \text{ s}^{-1}$$

$$\tau = 30 \text{ s}$$

$$c_S = c_{S0} - x_1 \quad (c_{S0} = 1,2 \text{ mol dm}^{-3})$$

$$c_R = c_{R0} + x_1 - x_2 \quad (c_{R0} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3})$$

$$c_T = c_{T0} + x_2 \quad (c_{T0} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3})$$

$$\Sigma c = c_A + c_S + c_R = c_{A0} + c_{R0} + c_{T0} = 1,4 \text{ mol dm}^{-3}$$

Koncentrace výchozí látky S

$$-\frac{dc_S}{d\tau} = k_1 \cdot c_S$$

$$c_S = c_{S0} \cdot e^{-k_1\tau} = 1,2 \cdot \exp[-0,03 \cdot 30] = 0,4879 \text{ mol dm}^{-3} \quad 100 \cdot 0,4879/1,4 = 34,85 \text{ mol.\% S}$$

Koncentrace meziproductu R

$$\frac{dc_R}{d\tau} = k_1 \cdot c_S - k_2 \cdot c_R$$

$$c_R = \alpha \cdot e^{-k_2\tau}$$

$$-k_2 \cdot \alpha \cdot e^{-k_2\tau} + e^{-k_2\tau} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} = k_1 \cdot c_{S0} \cdot e^{-k_1\tau} - k_2 \cdot \alpha \cdot e^{-k_2\tau}$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_1 \cdot c_{S0} \cdot e^{(k_2-k_1)\tau}$$

$$\alpha = \frac{k_1 \cdot c_{S0}}{k_2 - k_1} \cdot e^{(k_2-k_1)\tau} + I$$

$$c_R = \frac{k_1 \cdot c_{S0}}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1\tau} + I \cdot e^{-k_2\tau}$$

$$\tau = 0, \quad c_{R0}: \quad I = c_{R0} - \frac{k_1 \cdot c_{S0}}{k_2 - k_1}$$

$$c_R = c_{R0} \cdot e^{-k_2\tau} + \frac{k_1 \cdot c_{S0}}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau})$$

$$= 0,1 \cdot \exp[-0,04 \cdot 30] + 1,2 \cdot \frac{0,03}{0,04 - 0,03} \cdot (\exp[-0,03 \cdot 30] - \exp[-0,04 \cdot 30])$$

$$c_R = 0,40947 \text{ mol dm}^{-3} \dots\dots\dots 100 \cdot 0,40947/1,4 = 29,25 \text{ mol.\% R}$$

$$c_T = c_{S0} + c_{R0} + c_{T0} - c_S - c_R = 1,4 - 0,4879 - 0,40947$$

$$c_T = 0,50263 \text{ mol dm}^{-3} \dots\dots\dots 100 \cdot 0,50263/1,4 = 35,90 \text{ mol.\% T}$$

$$(b) c_R = c_{R0} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} + \frac{c_{S0} \cdot k_1}{k_2 - k_1} \cdot \left(e^{-k_1 \cdot \tau} - e^{-k_2 \cdot \tau} \right)$$

$$\frac{dc_R}{d\tau} = (-k_2) \cdot c_{R0} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} + \frac{c_{S0} \cdot k_1}{k_2 - k_1} \cdot \left((-k_1) \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} - (-k_2) \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} \right) =$$

$$= (-0,04) 0,1 \cdot \exp [-0,04 \cdot 30] + 1,2 \cdot \frac{0,03}{0,04 - 0,03} \cdot ((-0,03) \exp [-0,03 \cdot 30] - (-0,04) \exp [-0,04 \cdot 30])$$

$$\frac{dc_R}{d\tau} = -0,001742 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} < 0, \text{ koncentrace B klesá, je za maximem } \frac{dc_R}{d\tau} < 0$$