Rozwiązania zadań – kolokwium 1 (z 21.04.2017)

Zad. 1

$$v = kC_AC_B$$
$$k = 1\cdot 10^{-4} mol^{-1}dm^3s^{-1}$$
$$C_{0A} = 5\ {}^{mol}/_{dm^3}$$
$$C_{0B} = 2\ {}^{mol}/_{dm^3}$$
$$t_{max} - ?$$

Bilans stężenia:

Reagenty	**t=0**	**t∈ (0. ∞)**
A	C_{0A}	$C_{0A} - x$
B	C_{0B}	$C_{0B} + x$
C	0	x

$$v = kC_AC_B = \frac{dx}{dt} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k(C_{0A} - x)(C_{0B} + x)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(C_{0A} - x)(C_{0B} + x)} = \int_0^t kdt$$

$$\frac{1}{C_{0A} + C_{0B}} ln\frac{C_{0A}(C_{0B} + x)}{C_{0B}(C_{0A} - x)} = kt$$

Po jakim czasie uzyskamy v_{max}−?

Osiągnięcie maksymalnej szybkości związane jest ze spełnieniem zależności: $\frac{dv}{dt} = 0 = \frac{dx}{dt}$

$$(C_{0B} + x)\left[\frac{d}{dt}(kC_{0A}) + \frac{d}{dt}(-kx)\right] + (C_{0A} - x)\left[\frac{d}{dt}(kC_{0B}) + \frac{d}{dt}(kx)\right] = 0$$

$$-(C_{0B} + x)\frac{dx}{dt} + (C_{0A} - x)\frac{dx}{dt} = 0$$

$$C_{0B} + x = C_{0A} - x \ \Rightarrow 2x = C_{0A} - C_{0B} \Rightarrow x = \frac{C_{0A} - C_{0B}}{2} = \frac{3}{2}{}^{mol}/_{dm^3}$$

$$t_{max} = \frac{1}{k}\frac{1}{C_{0A} + C_{0B}} ln\frac{C_{0A}(C_{0B} + x)}{C_{0B}(C_{0A} - x)} = 1308{,}9\ s = 21{,}82\ min$$

Zad. 2

a)

Bilans

Reagenty	**t=0**	**t∈ (0. ∞)**	**t∞**
A	p_{0A}	$p_{0A} - x$	0
B	0	x	p_{0A}
C	0	x	p_{0A}
∑	p_{0A}	$p_{0A} + x$	$2p_{0A}$

$$p = p_{0A} + x \Rightarrow x = p - p_{0A}$$

$$p_A = p_{0A} - x = p_{0A} - p + p_{0A} = 2p_{0A} - p = 220 - p$$

$$p^\infty = 2p_{0A} = 220\ Tr \ \Rightarrow p_{0A} = 110\ Tr$$

t/min	5	7	9	12
t/s	300	420	540	720
p/Tr	123	126	129	133
p_A/Tr	97	94	91	87
ln p_A	4,575	4,543	4,511	4,466
$^1/_{p_A} \cdot 10^2$	1,03	1,06	1,10	1,05

Zał.: r=0

$$-\frac{dp_A}{dt} = k$$
$$p_A - p_{0A} = -kt$$
$$p_A = -kt + p_{0A}$$
$$y = -2{,}28 \cdot 10^{-2}x + 1{,}04 \cdot 10^2$$
$$R^2 = 9{,}989 \cdot 10^{-1}$$

Zał.: r=1

$$-\frac{dp_A}{dt} = kp_A$$
$$ln\frac{p_{0A}}{p_A} = kt$$
$$lnp_A = -kt + lnp_{0A}$$
$$y = -2{,}596 \cdot 10^{-4}x + 4{,}65$$
$$R^2 = 9{,}997 \cdot 10^{-1}$$

Zał.: r=2

$$-\frac{dp_A}{dt} = kp_A^2$$
$$\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{0A}} = kt$$
$$\frac{1}{p_A} = kt + \frac{1}{p_{0A}}$$
$$y = 2{,}83 \cdot 10^{-6}x + 9{,}457 \cdot 10^{-3}$$
$$R^2 = 9{,}9999 \cdot 10^{-1}$$

Odp. r=2; k=$2{,}83 \cdot 10^{-6}\ Tr^{-1}s^{-1}$

$$v = \frac{1}{4}\ v_0 \Rightarrow kp_A^2 = \frac{1}{4}p_{0A}^2 \Rightarrow p_A = \frac{1}{2}p_{0A}$$

Dla r=2 $\Rightarrow t = \frac{1}{k}\left(\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{0A}}\right) = \frac{1}{k}\left(\frac{2}{p_{0A}} - \frac{1}{p_{0A}}\right) = 3212{,}34\ s = 53{,}54\ min$

b)

$\Delta H^{\neq}_{430} = ?;\ \Delta S^{\neq}_{430} = ?;\ \Delta G^{\neq}_{430} = ?$

$$T_1 = 430°C = 703{,}15\ K; \quad k_1 = 12k_2$$
$$T_2 = 400°C = 673{,}15\ K; \quad k_2$$

$$\begin{cases} k_1 = Ae^{-E_a/RT_1} \\ k_2 = Ae^{-E_a/RT_2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} lnk_1 = lnA - \frac{E_a}{RT_1} \\ lnk_2 = lnA - \frac{E_a}{RT_2} \end{cases}$$

$$ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow ln\frac{12k_2}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$E_a = \frac{R \cdot ln12}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = 325955{,}8\ ^J/_{mol} = 325{,}96\ ^{kJ}/_{mol}$$

$$\Delta H^{\neq}_{430(703)} = E_a - fRT = 314263\ ^J/_{mol} = 314{,}26\ ^{kJ}/_{mol}$$

$$k_1 = \frac{k_\beta T_1}{h}e^{\frac{\Delta S_1^{\neq}}{R}}e^{\frac{-\Delta H_1^{\neq}}{RT_1}} \Rightarrow lnk_1 = ln\frac{k_\beta T_1}{h} + \frac{\Delta S_1^{\neq}}{R} - \frac{\Delta H_1^{\neq}}{RT_1}$$

$$\frac{\Delta S_1^{\neq}}{R} = lnk_1 - ln\frac{k_\beta T_1}{h} + \frac{\Delta H_1^{\neq}}{RT_1} = 23{,}44 \Rightarrow \Delta S^{\neq}_{430(703)} = 194{,}90\ ^J/_{mol\ K}$$

$$\Delta G^{\neq}_{430(703)} = \Delta H^{\neq}_{430(703)} - T \cdot \Delta S^{\neq}_{430(703)} = 177217{,}95\ ^J/_{mol} = 177{,}22\ ^{kJ}/_{mol}$$

Zad. 3

$K_c = 2{,}5;\ \ k_1 = 2{,}7 \cdot 10^{-3} s^{-1};\ \ y = 30min = 1800s$

$\frac{x}{x_r} = ?\,\%$

Reakcja odwracalna pierwszego rzędu.

Reagenty	**t=0**	t∈ $(\mathbf{0}.\infty)$	**t**$^{\infty}$
A	C_{0A}	$C_{0A} - x$	$C_{0A} - x_r$
B	0	x	x_r

W stanie równowagi: $v = v_1 - v_{-1} = k_1(C_{0A} - x_r) - k_{-1}x_r = 0$

$$k_1C_{0A} - k_1x_r - k_{-1}x_r = 0 \Rightarrow k_1C_{0A} - x_r(k_1 + k_{-1}) = 0 \Rightarrow \boxed{k_1 + k_{-1} = \frac{k_1C_{0A}}{x_r}}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_r}{C_{0A} - x_r} = K_c = 2{,}5 \Rightarrow C_{0A}K_c - x_rK_c = x_r \Rightarrow C_{0A}K_c = x_r(1 + K_c) \Rightarrow \boxed{\frac{C_{0A}}{x_r} = \frac{1 + K_c}{K_c}}$$

$$v = v_1 - v_{-1} = k_1(C_{0A} + x) - k_{-1}x = \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1C_{0A} - k_1x - k_{-1}x = k_1C_{0A} - x(k_1 + k_{-1}) = k_1C_{0A} - x\frac{k_1C_{0A}}{x_r} = k_1C_{0A}\left(1 - \frac{x}{x_r}\right)$$

$$\frac{x_r}{x_r - x}dx = k_1C_{0A}dt$$

$$(x_r - x)dx = \frac{k_1C_{0A}}{x_r}dt \Rightarrow ln\frac{x_r}{x_r - x} = \frac{C_{0A}}{x_r}k_1t$$

$$ln\frac{x_r}{x_r - x} = \frac{1 + K_c}{K_c}k_1t = 6{,}804$$

$$\frac{x_r}{x_r - x} = 901{,}4 \Rightarrow \frac{x_r - x}{x_r} = \frac{1}{901{,}4} \Rightarrow 1 - \frac{x}{x_r} = 0{,}0011$$

$$\frac{x}{x_r} = 0{,}9989 = 99{,}89\%$$

Zad. 4

Zależność Bronsteda-Bjerruma wiąże stałą szybkości *k* reakcji jonowej z siła jonową *I* roztworu:

$$\log k = \log k_0 + 2Az_1z_2\sqrt{I}$$

k_0 - stała szybkości dla zerowej siły jonowej – stała szybkości reakcji, gdy współ. aktywności =1;

A – współczynnik D-H = 0,509 $dm^{3/2}mol^{-1/2}$;

z_1, z_2-ładunki jonów reagujących; $z_1z_2 = 2$;

I – siła jonowa;

$$\log k = \log k_0 + 2 \cdot 0{,}509 \cdot 2 \cdot \sqrt{I} \Rightarrow \log k = \log k_0 + 2{,}036\sqrt{I}$$

Całkowita siła jonowa zmienia się w skutek dodania NaCl.

$$I = \frac{1}{2}\sum C_i z_i^2 = \frac{1}{2}(2(+1)^2 C_{0N} + 1(-2)^2 C_{0N} + 1(+1)^2 C_{0I} + 1(-1)^2 C_{0I} + 1(+1)^2 C_{NaCl} + 1(-1)^2 C_{NaCl})$$
$$= \frac{1}{2}(6C_{0N} + 2C_{0I} + 2C_{NaCl}) = 9{,}5 \cdot 10^{-4} + C_{NaCl}$$

W roztworze mamy:

$K_2S_2O_8 \rightarrow 2K^+ + S_2O_8^{2-}$
$KI \rightarrow K^+ + I^-$
$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

$I \cdot 10^3 / \frac{mol}{dm^3}$	2,75	4,55	6,95	9,95	19,95	15,35
$x = \sqrt{I} \cdot 10^2$	5,24	6,75	8,34	9,97	11,38	12,39
$y = \ln k$	-4,761	-4,730	-4,699	-4,668	-4,638	-4,617

$y = 2{,}0037x - 4{,}8661$-

z zależność Bronsteda-Bjerruma 2,036 ≅2,0037

$$\log k_0 = -4{,}8661 \Rightarrow k_0 = 1{,}36 \cdot 10^{-5}\ dm^3 mol^{-1} s^{-1}$$

Zad. 5

Zał. etapem limitującym jest nieodwracalna reakcja powierzchniowa

$$v = k\theta_A\theta_A$$

$$\theta_A = b_A p_A(1 - \theta_A - \theta_B - \theta_C - \theta_w) = b_A p_A S$$
$$\theta_B = b_B p_B S$$
$$\theta_C = b_C p_C S$$
$$\theta_W = b_W p_W S$$

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_C p_C + b_w p_W}$$

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_C p_C + b_w p_W}$$

$$v = \frac{k_{exp} p_A p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B + b_C p_C + b_w p_W)^2}$$