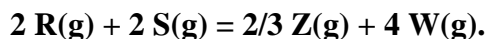


Úloha 1-36 Reakce druhého řádu, teplotní závislost rychlostní konstanty

Do reaktoru objemu $12,5 \text{ dm}^3$ bylo napuštěno $1,5$ molu plynné látky R a $1,5$ molu plynné látky S. Reaktor byl pak po 2 hodiny zahříván na teplotu 350 K . Probíhá reakce druhého řádu (prvého řádu vzhledem k R, prvního řádu vzhledem k S)



Po těchto dvou hodinách bylo analýzou zjištěno, že reakční směs obsahuje $4 \text{ mol.}\%$ Z. Když byl pokus prováděn se stejnými výchozími koncentracemi při teplotě 370 K , bylo stejného složení dosaženo již po 38 min od počátku reakce. Z těchto údajů sestavte rovnici vyjadřující závislost rychlostní konstanty na teplotě.

$$[k_c / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}) = 1,204 \cdot 10^9 \cdot \exp(-61903,3/RT)]$$

$$V = 12,5 \text{ dm}^3$$

$$n_{R0} = 1,5 ; n_{S0} = 1,5 ; c_{R0} = c_{S0} = c_0 = \frac{1,5}{12,5} = 0,12 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$T_1 = 350 \text{ K} , \tau_1 = 2 \text{ h} , c_Z / \Sigma c = 0,04$$

$$\begin{aligned} \text{Balance:} \quad c_R &= c_0 - 2x & dc_R &= -2dx \\ c_S &= c_0 - 2x \\ c_Z &= \frac{2}{3}x \\ c_W &= 4x \\ \Sigma c &= 2c_0 + \frac{2}{3}x \end{aligned}$$

$$\frac{c_Z}{\Sigma c} = \frac{\frac{2}{3}x_1}{2c_0 + \frac{2}{3}x_1} = 0,04 \Rightarrow x_1 = 3 \cdot 0,12 \cdot 0,04 + 0,04 x_1 \Rightarrow x_1 = 0,015$$

$$\frac{dc_R}{(-2)d\tau} = k_c \cdot c_R \cdot c_S$$

$$\frac{-2dx}{(-2)d\tau} = k_c \cdot (c_0 - 2x) \cdot (c_0 - 2x)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(c_0 - 2x)^2} = k_c \cdot \int_0^{\tau} d\tau$$

$$-\frac{1}{(-2)} \left[\frac{1}{(c_0 - 2x)} - \frac{1}{c_0} \right] = k_c \cdot \tau$$

$$k_{c1} = \frac{1}{2\tau_1} \left[\frac{1}{(c_0 - 2x_1)} - \frac{1}{c_0} \right] = \frac{1}{2 \cdot 2} \cdot \left(\frac{1}{0,12 - 2 \cdot 0,015} - \frac{1}{0,12} \right) = 0,69444 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$T_2 = 370 \text{ K} , \tau_2 = 38 \text{ min} ,$$

$$\text{stejné počáteční koncentrace jako při 1. pokusu, } c_{R0} = c_{S0} = c_0 = \frac{1,5}{12,5} = 0,12 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{stejný rozsah reakce, } x_1 = x_2 = 0,015$$

$$k_{c2} = \frac{1}{2\tau_2} \left[\frac{1}{(c_0 - 2x_1)} - \frac{1}{c_0} \right] = \frac{1}{2 \cdot (38/60)} \cdot \left(\frac{1}{0,12 - 2 \cdot 0,015} - \frac{1}{0,12} \right) = 2,19298 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$\text{Teplotní závislost: } \ln \frac{k_{c2}}{k_{c1}} = \frac{E^*}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$E^* = \frac{R \cdot \ln \frac{k_{c2}}{k_{c1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{2,19298}{0,69444}}{\frac{1}{350} - \frac{1}{370}} = 61903,3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$k_c = A \cdot \exp \left(-\frac{E^*}{RT} \right)$$

$$A = k_{c1} \cdot \exp \left(+\frac{E^*}{RT_1} \right) = 0,69444 \cdot \exp \left(\frac{61903,3}{8,314 \cdot 350} \right)$$

$$A = 1,204 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$$