

Úloha 1-21 Integrální rovnice neelementární reakce druhého řádu

Reakce $1/2 R(\ell) + S(\ell) = B(\ell)$ probíhá kinetikou druhého řádu (prvého řádu vzhledem k R a prvního řádu vzhledem k S). Při teplotě 315 K je známa hodnota $k_{cS} = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

(a) Stanovte hodnotu k_{cR} .

(b) Pro případ, že vycházíme z roztoku, v němž jsou koncentrace složek R a S ve stechiometrickém poměru, $c_{S0} = 0,04$, $c_{R0} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, vypočtete (i) poločas reakce, (ii) složení směsi reagujících látek (v mol.%) po 2 hodinách od počátku reakce. Předpokládejte, že reagující směs je možno pokládat za nekonečně zředěný roztok.

$$[(a) k_{cR} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1},$$

$$(b) (i) \tau_{1/2} = 75,758 \text{ min}, (ii) 16,213 \text{ mol.} \% R, 32,426 \text{ mol.} \% S, 51,361 \text{ mol.} \% B]$$

Řešení

Konstanta $k_{cS} = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ platí pro kinetickou rovnici

$$-\frac{dc_S}{d\tau} = k_{cS} \cdot c_S \cdot c_R \quad (1)$$

(a) Konstanta k_{cR} platí pro rovnici

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

Ze stechiometrie:

$$\frac{dc_R}{\nu_R} = \frac{dc_S}{\nu_S}, \quad \frac{dc_R}{(-1/2)} = \frac{dc_S}{(-1)} \Rightarrow dc_S = 2 dc_R \quad (3)$$

Rovnice (1) pak má tvar $-\frac{2 dc_R}{d\tau} = k_{cS} \cdot c_S \cdot c_R$

dosadíme z (2): $2 k_{cR} \cdot c_S \cdot c_R = k_{cS} \cdot c_S \cdot c_R$

$$k_{cR} = \frac{k_{cS}}{2} = \frac{6,6 \cdot 10^{-4}}{2} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

(b) $c_{S0} = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{R0} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{R0} = 0,5 c_{S0}$

balance: $c_R = c_{R0} - \frac{1}{2}x = \frac{1}{2}c_{S0} - \frac{1}{2}x = \frac{1}{2}(c_{S0} - x)$

$$c_S = c_{S0} - x$$

$$dc_S = -dx$$

dosadíme do rov. (1):

$$+\frac{dx}{d\tau} = k_{cS} \cdot (c_{S0} - x) \cdot \frac{1}{2}(c_{S0} - x) = \frac{1}{2}k_{cS} \cdot (c_{S0} - x)^2$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(c_{S0} - x)^2} = \frac{1}{2}k_{cS} \cdot \int_0^\tau d\tau$$

$$\frac{1}{(c_{S0} - x)} - \frac{1}{c_{S0}} = \frac{1}{2}k_{cS} \cdot \tau$$

(i) poločas $c_S = 0,5 c_{S0}$, $x = 0,5 c_{S0}$

$$\frac{1}{0,5 c_{S0}} - \frac{1}{c_{S0}} = \frac{1}{2}k_{cS} \cdot \tau_{1/2} \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{2}{c_{S0} \cdot k_{cS}} = \frac{2}{\underbrace{0,04 \cdot 10^3}_{\text{mol m}^{-3}} \cdot \underbrace{6,6 \cdot 10^{-4}}_{\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}}} = 75,758 \text{ min}$$

(ii) složení směsi reagujících látek (v mol.%) po 2 hodinách od počátku reakce

$$\tau = 2 \text{ h} = 120 \text{ min}$$

$$\frac{1}{(c_{S0} - x)} = 0,5 k_{cS} \cdot \tau + \frac{1}{c_{S0}} = \underbrace{0,5 \cdot 6,6 \cdot 10^{-4}}_{\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}} \cdot \underbrace{120}_{\text{min}} + \frac{1}{\underbrace{0,04 \cdot 10^3}_{(\text{mol m}^{-3})^{-1}}} = 0,0646 (\text{mol m}^{-3})^{-1}$$

$$c_{S0} - x = c_S = 15,478 \text{ mol m}^{-3} = 0,0155 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$x = c_{S0} - 0,01548 = 0,04 - 0,01548 = 0,02452 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_R = 0,5 (c_{S0} - x) = 0,5 \cdot 0,01548 = 0,00774 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_B = x = 0,02452 \text{ mol dm}^{-3}$$

Složení směsi v mol. %:

$$\Sigma c = c_R + c_S + c_B = 0,00774 + 0,01548 + 0,02452 = 0,04774 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{mol. \% složky } i = 100 \cdot \frac{c_i}{\Sigma c}$$

$$\underline{\text{mol. \% R}} = 100 \cdot \frac{0,00774}{0,04774} = \underline{16,213}$$

$$\underline{\text{mol. \% S}} = 100 \cdot \frac{0,01548}{0,04774} = \underline{32,426}$$

$$\underline{\text{mol. \% B}} = 100 \cdot \frac{0,02452}{0,04774} = \underline{51,361}$$