

### Úloha 1-13 Rychlost reakce, změna celkového tlaku, přepočet rychlostních konstant

Počáteční rychlost reakce druhého řádu (prvého řádu vzhledem k oběma složkám) mezi ideálními plyny,  $A(g) + B(g) = R(g)$ , při teplotě 600 K za konstantního objemu je  $5 \cdot 10^{-7} \text{ kmol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Výchozí koncentrace látky A je  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ , látky B  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ . Vypočítejte

(a) rychlostní konstantu  $k_c$  s rozměrem  $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,

(b) rychlostní konstantu  $k_p$  s rozměrem  $\text{kPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(c) rychlost změny celkového tlaku v okamžiku, kdy stupeň přeměny je 30 %.

$$[(a) k_c = 1,25 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, (b) k_p = 2,06 \cdot 10^{-9} \text{ kPa}^{-1} \text{ s}^{-1}, (c) dp/d\tau = -1,222 \text{ Pa s}^{-1}]$$

**Řešení:**

$$(a) \left( -\frac{dc_A}{d\tau} \right)_0 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ kmol m}^{-3} \text{ s}^{-1} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$c_{A0} = 0,2 \text{ mol dm}^{-3} = 200 \text{ mol m}^{-3}$$

$$c_{B0} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol (10}^{-2} \text{ m)}^{-3} = 200 \text{ mol m}^{-3} \quad \left. \vphantom{c_{B0}} \right\} c_{A0} = c_{B0}$$

$$\left( -\frac{dc_A}{d\tau} \right)_0 = k_c \cdot c_{A0}^2 \quad k_c = \frac{\left( -\frac{dc_A}{d\tau} \right)_0}{c_{A0}^2} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{200^2} = 1,25 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\left[ \frac{\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol m}^{-3})^2} = \text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \right]$$

$$(b) \left( -\frac{dp_A}{d\tau} \right)_0 = k_p \cdot p_{A0}^2, \quad p_A = c_A RT, \quad p_{A0} = c_{A0} RT$$

$$\left( -\frac{RT \cdot dc_A}{d\tau} \right)_0 = k_p \cdot (RT \cdot c_{A0})^2 \quad \left. \vphantom{\left( -\frac{RT \cdot dc_A}{d\tau} \right)_0} \right\} k_p = \frac{k_c}{RT} = \frac{1,25 \cdot 10^{-8}}{8,314 \cdot 600} = 2,5058 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\left( -\frac{dc_A}{d\tau} \right)_0 = k_c \cdot c_{A0}^2 \quad = 2,5058 \cdot 10^{-9} \text{ kPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\left[ \frac{\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot \text{K}} = (\text{J m}^{-3})^{-1} \text{ s}^{-1} = \text{Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \right]$$

$$(c) \alpha = 0,3, \quad \frac{dp}{d\tau} = ?$$

celkový tlak:

$$c_B = c_A = c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha \quad dc_A = -c_{A0} \cdot d\alpha \quad \dots \quad \frac{dc_A}{d\tau} = -c_{A0} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau}$$

$$c_R = c_{A0} \cdot \alpha$$

$$\Sigma c = 2 c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha$$

$$p = \Sigma c RT = c_{A0} \cdot (2 - \alpha) \cdot RT$$

$$dp = -c_{A0} \cdot d\alpha \cdot RT \quad \dots \quad \frac{dp}{d\tau} = \underbrace{-c_{A0} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau}}_{\frac{dc_A}{d\tau}} \cdot RT$$

$$\begin{aligned} \frac{dp}{d\tau} &= \frac{dc_A}{d\tau} \cdot RT = -k_c \cdot c_{A0}^2 \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot RT \\ &= -1,25 \cdot 10^{-8} \cdot (200 - 0,3 \cdot 200)^2 \cdot 8,314 \cdot 600 \\ &= -1,222 \text{ Pa s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\left[ (\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \cdot (\text{mol m}^{-3})^2 \cdot (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot \text{K} = \underbrace{\text{J m}^{-3}}_{\text{Pa}} \text{ s}^{-1} = \text{Pa s}^{-1} \right]$$