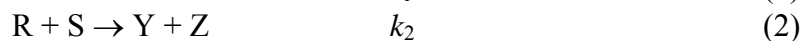
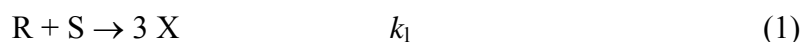


### Úloha 3-27 Rozvětvené bočné reakce

Dvě reakce druhého řádu,



probíhají ve vsádkovém reaktoru o objemu  $5 \text{ dm}^3$ , který na počátku obsahuje  $0,15 \text{ mol R}$  a  $0,3 \text{ mol S}$ . Rychlostní konstanty mají při teplotě  $26^\circ\text{C}$  tyto hodnoty:

$$k_1 = 1,116 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}, k_2 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Při zvýšení teploty o  $10^\circ\text{C}$  se rychlost reakce (1) zvýší na trojnásobek, rychlost druhé reakce je dvojnásobná.

(a) Při teplotě  $26^\circ\text{C}$  vypočítejte (i) poměr koncentrací produktů X a Z v reakční směsi, (ii) složení reakční směsi (v mol.%) po 5 minutách od počátku reakce.

(b) Jaký bude poměr koncentrací produktů X a Z, bude-li reakce se stejnými počátečními koncentracemi probíhat při teplotě  $46^\circ\text{C}$ ?

$$(a) c_X/c_Z = 9,3^\circ; (b) 10,56 \text{ mol.}\% \text{ R}; 51,34 \text{ mol.}\% \text{ S}; 23,12 \text{ mol.}\% \text{ S}; 2,49 \text{ mol.}\% \text{ S}; 2,49 \text{ mol.}\% \text{ Z} \\ (c) c_X/c_Z = 13,95$$

### Řešení

*Balance:* ( $c_{R0} = 0,15/5 = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_{S0} = 0,3/5 = 0,06 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_{X0} = 0$ ,  $c_{Y0} = 0$ ,  $c_{Z0} = 0$ )

$$c_R = c_{R0} - x_1 - x_2$$

$$c_S = c_{S0} - x_1 - x_2$$

$$c_X = 3 x_1$$

$$c_Y = x_2$$

$$c_Z = x_2$$

$$\begin{aligned} \Sigma c &= c_R + c_S + c_X + c_Y + c_Z = c_{R0} - x_1 - x_2 + c_{S0} - x_1 - x_2 + 3 x_1 + x_2 + x_2 \\ &= c_{R0} + c_{S0} + x_1 \end{aligned}$$

Diferenciální rovnice:

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

$$\left. \begin{aligned} +\frac{dc_X}{3 d\tau} &= \frac{3 dx_1}{3 d\tau} = k_1 \cdot c_R \cdot c_S, \\ +\frac{dc_Y}{d\tau} &= \frac{dc_Z}{d\tau} = \frac{dx_2}{d\tau} = k_2 \cdot c_R \cdot c_S \end{aligned} \right\} \quad \frac{c_X/3}{c_Y} = \frac{k_1}{k_2}, \quad \frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

(a)  $t_a = 26^\circ\text{C}$

$$k_1(T_a) = 1,116 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} = 1,116/60 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 0,0186 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

$$k_2(T_a) = 6 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$$(i) \frac{c_{Xa}}{c_{Ya}} = 3 \cdot \frac{k_1(T_a)}{k_2(T_a)} = 3 \cdot \frac{0,0186}{0,006} = 9,3$$

(ii)  $\tau = 5 \text{ min}$ ,  $c_{R0} = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_{S0} = 0,06 \text{ mol dm}^{-3}$ ,

Odvození integrální rovnice:

$$dc_R = dc_S = -d(\underbrace{x_1 + x_2}_y) = -dy$$

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

$$\frac{dy}{d\tau} = (k_1 + k_2) \cdot (c_{R0} - y) \cdot (c_{S0} - y)$$

$$\int_0^y \frac{dy}{(c_{R0} - y) \cdot (c_{S0} - y)} = \int_0^\tau (k_1 + k_2) \cdot d\tau$$

Rozklad na částečné zlomky:

$$\frac{1}{(c_{R0} - y) \cdot (c_{S0} - y)} = \frac{A}{(c_{R0} - y)} + \frac{B}{(c_{S0} - y)} = A \cdot c_{S0} - A \cdot y + B \cdot c_{R0} - B \cdot y$$

$$A = -B, \quad 1 = A \cdot c_{S0} + B \cdot c_{R0} = B \cdot (c_{R0} - c_{S0}) \Rightarrow B = \frac{1}{c_{R0} - c_{S0}}, \quad A = -\frac{1}{c_{R0} - c_{S0}}$$

$$-\frac{1}{c_{R0} - c_{S0}} \cdot \int_0^y \frac{dy}{(c_{R0} - y)} + \frac{1}{c_{R0} - c_{S0}} \cdot \int_0^y \frac{dy}{(c_{S0} - y)} = \int_0^\tau (k_1 + k_2) \cdot d\tau$$

$$+\frac{1}{c_{R0} - c_{S0}} \cdot \ln \frac{c_{R0} - y}{c_{R0}} + \frac{(-1)}{c_{R0} - c_{S0}} \cdot \ln \frac{c_{S0} - y}{c_{S0}} = (k_1 + k_2) \cdot \tau$$

$$\ln \frac{c_{S0} \cdot (c_{R0} - y)}{c_{R0} \cdot (c_{S0} - y)} = (c_{R0} - c_{S0}) \cdot (k_1 + k_2) \cdot \tau$$

$$\tau = 5 \text{ min}, \quad c_{R0} = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}, \quad c_{S0} = 0,06 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$\ln \frac{c_{S0} \cdot (c_{R0} - y_a)}{c_{R0} \cdot (c_{S0} - y_a)} = (0,03 - 0,06) \cdot (0,0186 + 0,006) \cdot 5 \cdot 60 = -0,2214$$

$$\frac{0,06 \cdot (0,03 - y_a)}{0,03 \cdot (0,06 - y_a)} = 0,801396$$

$$0,03 - y_a = 0,400698 \cdot (0,06 - y_a)$$

$$y_a = x_{1ba} + x_{2a} = \frac{0,400698 \cdot 0,06 - 0,03}{-1 + 0,400698} = 0,0099418$$

$$x_{2a} = \frac{0,00994}{4,1} = 0,0024244 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$x_{1a} = 3,1 \cdot 0,0024244 = 0,007516$$

$$c_{Xa} = 3 \cdot x_{1a} = 0,022548$$

$$c_{Ya} = x_{2a} = 0,0024244$$

$$c_{Za} = x_{2a} = 0,0024244$$

$$\Sigma c_a = c_{Ra} + c_{Sa} + c_{Xa} + c_{Ya} + c_{Za} = 0,097516$$

$$100 \cdot \frac{c_{Ra}}{\Sigma c_a} = \frac{100 \cdot 0,02006}{0,097516} = 10,56 \text{ mol.\% R}$$

$$100 \cdot \frac{c_{Sa}}{\Sigma c_a} = \frac{100 \cdot 0,05006}{0,097516} = 51,34 \text{ mol.\% S}$$

$$100 \cdot \frac{c_{Xa}}{\Sigma c_a} = \frac{100 \cdot 0,022548}{0,097516} = 23,12 \text{ mol.\% S}$$

$$100 \cdot \frac{c_{Ya}}{\Sigma c_a} = 100 \cdot \frac{c_{Za}}{\Sigma c_a} = \frac{100 \cdot 0,0024244}{0,097516} = 2,49 \text{ mol.\% S}, 2,49 \text{ mol.\% Z}$$

(b) Poměr koncentrací produktů při  $t_b = 46^\circ\text{C}$

$$\Delta T = 10 \text{ K:} \quad \text{reakce (1)} \quad k_1(T+10)/k_1(T) = 3$$

$$\text{reakce (2)} \quad k_2(T+10)/k_2(T) = 2$$

$$\text{pro } T_b - T_a = 20 \text{ K} \quad \dots\dots\dots k_1(T_b)/k_1(T_a) = 6, \quad k_2(T_b)/k_2(T_a) = 4$$

$$\frac{c_{Xb}}{c_{Yb}} = 3 \cdot \frac{k_1(T_b)}{k_2(T_b)} = 3 \cdot \frac{6 \cdot k_1(T_a)}{4 \cdot k_2(T_a)} = 3 \cdot \frac{6 \cdot 0,0186}{4 \cdot 0,006} = 13,95$$