OBECNÁ CHEMIE 3.5.2022

REAKČNÍ KINETIKA

reakční rychlost = časový úbytek / přírůstek látkového množství reaktantů / produktů

$$a\,A + b\,B \rightleftarrows c\,C + d\,D$$

$$v = \frac{1}{a}\underbrace{\frac{d[A]}{dt}}_{=v_A} = -\frac{1}{c}\underbrace{\frac{d[C]}{dt}}_{=v_C}$$

molekularita reakce = počet srážejících se molekul (částic)

řád reakce = součet exponentů (formální veličina)

→ izolované reakce:

- rx 1. řádu $v = \frac{-d[A]}{dt} = k_1[A]$ $\quad A \rightarrow XXX$
- rx 2. řádu $v = k_2[A][B]$ $\quad A + B \rightarrow XXX$

→ reakce simultánní

→ vratné

→ následné

→ bočné

Arrheniova rovnice $k = A\,e^{-\frac{E_A}{RT}}$

① pyrolýza dimethyletheru: (1. řád $k = 4 \cdot 10^{-4}\,s^{-1}$)

$$(CH_3)_2O\,(g) \rightarrow CH_4\,(g) + H_2\,(g) + CO\,(g)$$

→ kinetika 1. řádu:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]'} d[A]' = -k \int_{t_0=0}^{t} dt'$$

$$\underline{\underline{[A](t) = [A]_0 e^{-kt}}}$$

a) koncentrace v čase ($t = 30\,\text{min} = 1800\,\text{s}$)

$$[(CH_3)_2O](t) = \underbrace{[(CH_3)_2O]_0}\, e^{-kt} = \frac{p_0}{RT} e^{-kt}$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

↑

IP: $pV = nRT$

$$[(CH_3)_2O](t)_{t=1800\,s} = \frac{80}{8{,}314 \cdot 773} e^{-4 \cdot 10^{-4} \cdot 1800} \doteq \underline{\underline{6 \cdot 10^{-2}\,\text{mol/dm}^3}}$$

parciální tlak v čase:

$$p(t) = p_0 e^{-kt}$$

$$p(1800\,s) = 80 \cdot e^{-4 \cdot 10^{-4} \cdot 1800} = \underline{\underline{38{,}9\,\text{kPa}}}$$

b) poločas reakce:

$$[A](\tau) = [A]_0 e^{-k\tau} = \frac{1}{2}[A]_0$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{\ln 2}{k} \doteq \underline{\underline{1733\,s \sim 29\,\text{min}}}$$

c) celkový tlak:

$$p(t) = p((CH_3)_2O) + p(CH_4) + p(H_2) + p(CO)$$

$$= p\left[(CH_3)_2O\right] + 3\left(p_0((CH_3)_2O) - p((CH_3)_2O)\right]$$

$$= 3p_0 - 2p_0 e^{-kt}$$

$$\Rightarrow t = -\frac{1}{k}\ln\left(\frac{3p_0 - p(t)}{2p_0}\right) \doteq \underline{\underline{3466\,s\ (57{,}8\,min)}}$$

② $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ $\qquad k_1 = 3\cdot 10^{-3}\,s^{-1}$, $k_2 = 1{,}5\cdot 10^{-3}\,s^{-1}$

- $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$
- $\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B]$
- $\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$

$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$ → dif. rca s pravo stranom

1) homogeni rca: $\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = 0$

$\Rightarrow [B] = K\cdot e^{-k_2 t}$

2) varirace konst. a dosodime $\qquad \frac{d[B]}{dt} = -k_2 K e^{-k_2 t} + \frac{dK}{dt} e^{-k_2 t}$

$$-k_2 K e^{-k_2 t} + \frac{dK}{dt} e^{-k_2 t} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 K e^{-k_2 t}$$

$$\frac{dK}{dt} = k_1[A]_0 e^{-(k_1 - k_2)t}$$

$$K = K_0 + \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]_0 e^{-(k_1 - k_2)t}$$

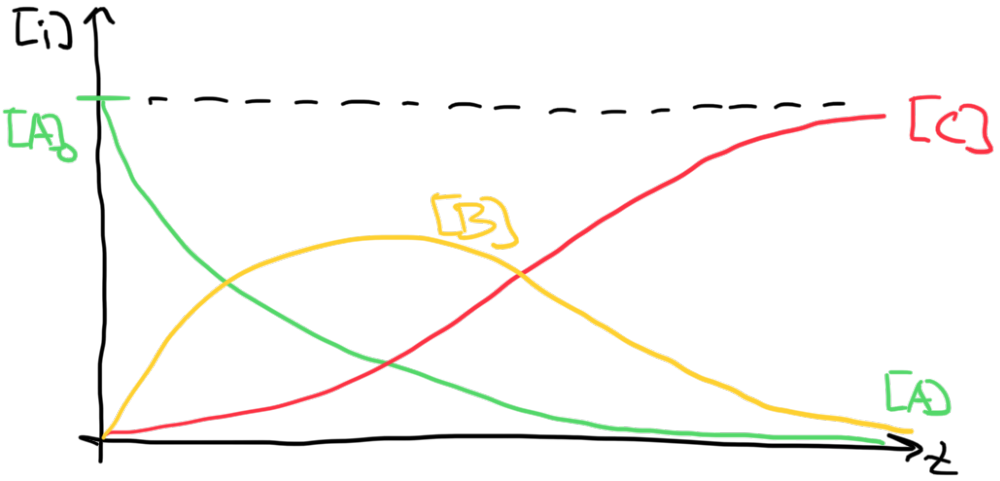
$$\Rightarrow [B] = K_0 e^{-k_2 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]_0 e^{-(k_1 - k_2)t} e^{-k_2 t}$$

$$[B](t=0) = K_0 + \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]_0$$

$$\Rightarrow K_0 = -\frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]_0$$

$$\Rightarrow [B](t) = \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]_0 \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)$$

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B]$$



a) složení rk směsi po 15 min $t = 900\ s$

$$x_A = \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-k_1 t} \doteq \underline{0{,}0672} \quad (6{,}72\%)$$

$$x_B = \frac{[B]}{[A]_0} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right) \doteq \underline{0{,}384} \quad (38{,}4\%)$$

$$x_C = 1 - x_A - x_B \doteq \underline{0{,}549} \quad (54{,}9\%)$$

b) maximální koncentrace meziproduktu B:

$\rightarrow$ maximum $\Leftrightarrow \frac{d[B]}{dt} = 0$

$$\frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]_0 \left(-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}\right) = 0$$

$$e^{-(k_1 - k_2)t} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$t_{max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$\doteq 462\,s = 7{,}7\,min$

$$[B]_{max} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]_0\left(e^{-k_1 t_{max}} - e^{-k_2 t_{max}}\right) = \frac{1}{2}[A]_0$$

$$x_{B,max} = 0{,}5$$

(3) aktivační energie? → Arrhenius $v = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$

$\alpha = 20\%$ za 12,6 min $T = 300\,K$
za 3,20 min $T = 340\,K$

$$k_1 = A e^{-\frac{E_A}{RT_1}} \quad k_2 = A e^{-\frac{E_A}{RT_2}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

$$\Rightarrow E_A = R \ln \frac{k_1}{k_2}\left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\right) \doteq 29\,kJ$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \Rightarrow 0{,}80 = \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt}$$

$$e^{-k_1 t_1} = e^{-k_2 t_2}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{t_2}{t_1}$$