Kemijski inštitut
Ljubljana
Slovenija

National
Institute of Chemistry
Slovenia

Zbirka rešenih nalog

KEMIJSKO REAKCIJSKO INŽENIRSTVO

1. del

Albin Pintar

Ljubljana 2012

Naloga # 1

Za reakcijo $\text{acetilen (A)} + \text{akrolein (B)} \leftrightarrow 1,3-\text{butadien (C)}$ ravnotežna konstanta K_p pri $T=816^o$ C in $P_{tot.}=2$ bar znaša $K_p=4.25$ bar^{-1}. Na začetku reakcije sta v sistemu prisotni ekvimolarni množini reaktantov. Določi ravnotežno sestavo mešanice!

Rešitev:

	A	+	B	↔	C	
t=0	1		1		0	
t=t	1-x		1-x		x	$\sum n_i = 2 - x$

$$K_p = \frac{p_C}{p_A p_B} = \frac{y_C P_{tot.}}{y_A P_{tot.} \times y_B P_{tot.}} = \frac{x(2-x)}{(1-x)^2 P_{tot.}} = 4.25 \text{ bar}^{-1}$$

x=0.676

$$y_A = y_B = \frac{1-0.676}{2-0.676} = 0.245$$

$$y_C = 1 - y_A - y_B = \frac{0.676}{2-0.676} = 0.510$$

Naloga # 2

Butadien pridobivamo s katalitsko dehidrogenacijo 1-butena v plinski fazi. Da se izognemo stranskim reakcijam, v napajalni tok dovajamo visokotemperaturno paro. Pri celotnem tlaku $P_{tot.}$=2 bar napajalni tok vsebuje 12 mol vodne pare na mol 1-butena. Ravnotežna konstanta v odvisnosti od temperature je podana z naslednjo zvezo:

$$K_P = \exp\left(14.3417 - 13997/T\right) \qquad [K_P]=\text{bar}$$

Določite temperaturo, pri kateri se 30 % 1-butena pretvori v butadien.

Rešitev:

$$C_4H_8 \xleftrightarrow{\text{para}} C_4H_6 + H_2$$

t=0	1	12	0	0	
t=t	1-x	12	x	x	$\sum n_i = 13 + x$

$$K_P = \frac{x^2 P_{tot.}}{(1-x)(13+x)} = \frac{0.3^2 \times 2\ \text{bar}}{0.7 \times 13.3} = 0.0193\ \text{bar}$$

$$\ln K_P = 14.3417 - 13997/T$$

$$T = \frac{13997}{14.3417 - \ln K_P} = \frac{13997}{14.3417 - \ln 0.0193} = 765.4\ \text{K}$$

Naloga # 3

Določite zvezo med molskim deležem posamezne komponente in reakcijsko koordinato v sistemu, kjer poteka reakcija sinteze mokrega plina

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$$

Ob t=0 imamo v sistemu 2 mol CO, 3 mol H_2O, 1 mol CO_2 in 1 mol H_2.

Rešitev:

$$d\xi = \frac{dn_{CO}}{-1} = \frac{dn_{H_2O}}{-1} = \frac{dn_{CO_2}}{1} = \frac{dn_{H_2}}{1}$$

$$\int_2^{n_{CO}} dn_{CO} = -\int_0^{\xi} d\xi$$

$$\int_3^{n_{H_2O}} dn_{H_2O} = -\int_0^{\xi} d\xi$$

$$\int_1^{n_{CO_2}} dn_{CO_2} = \int_0^{\xi} d\xi$$

$$\int_1^{n_{H_2}} dn_{H_2} = \int_0^{\xi} d\xi$$

$$n_{CO} = 2 - \xi \qquad y_{CO} = \frac{2-\xi}{7}$$

$$n_{H_2O} = 3 - \xi \qquad y_{H_2O} = \frac{3-\xi}{7}$$

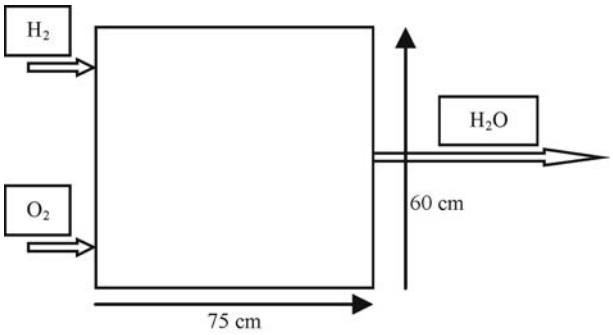
$$n_{CO_2} = 1 + \xi \qquad y_{CO_2} = \frac{1+\xi}{7}$$

$$n_{H_2} = 1 + \xi \qquad y_{H_2O} = \frac{3-\xi}{7}$$

$$\sum n_i = 7$$

Naloga # 4

V raketnem motorju zgoreva stehiometrična količina goriva, tj. tekočega H_2 in O_2. Produkt zgorevanja je 108 kg/s izstopnih plinov; predpostavimo, da je zgorevanje popolno. Dimenzije motorja (reaktorja) cilindrične oblike so naslednje: presek ϕ=60 cm, višina H=75 cm. Poiščite hitrost reakcije, izraženo na mol porabljenega vodika (oziroma mol porabljenega kisika) na volumen reaktorja in časovno enoto.



Rešitev:

Vodik in kisik zgorevata po enačbi:

$$H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O \qquad \dot{n}_{H_2O} = \frac{108\,\text{kg}\times\text{kmol}}{18\,\text{kg}\times\text{s}} = 6\,\text{kmol/s}$$

$$2\ \text{g/mol} + 16\ \text{g/mol}\left(\frac{32}{2}\right) = 18\text{g/mol}$$

$$1 : \frac{1}{2} \rightarrow 1 \qquad \frac{dn_{H_2}}{dt} = 6\,\text{kmol/s}$$

$$6 : \frac{6}{2} \rightarrow 6 \qquad \frac{dn_{O_2}}{dt} = 3\,\text{kmol/s}$$

$$6 : 3 \rightarrow 6$$

Volumen reaktorja izračunamo na naslednji način:

$V_{reaktorja}=\pi\times r^2\times H=\pi\times(0.3\ \text{m})^2\times 0.75\ \text{m} = 0.212\ \text{m}^3$

Hitrost zgorevanja vodika:

$$\left(-r_{H_2}\right) = \frac{1}{V}\times\frac{dn_{H_2}}{dt} = \frac{1}{0.212\,\text{m}^3}\times 6\,\text{kmol/s} = 28.3\,\text{kmol/(m}^3\,\text{s)}$$

Hitrost zgorevanja kisika:

$$\left(-r_{O_2}\right) = \frac{1}{V}\times\frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{1}{0.212\,\text{m}^3}\times 3\,\text{kmol/s} = 14.2\,\text{kmol/(m}^3\,\text{s)}$$

Naloga # 5

75 kg težak človek potroši za 12000 kJ hrane na dan. Predpostavimo, da hrano izrazimo ekvivalentno z glukozo in uporabimo naslednjo enačbo:

$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 6\ H_2O \qquad \Delta H_r = 2816\ kJ/mol$

Poiščite hitrost človeškega metabolizma v molih kisika na kubični meter osebe na sekundo.

Rešitev:

Volumen človeka izračunamo na naslednji način (predpostavimo, da znaša gostota človeškega telesa 1000 kg/m^3):

$$V_{človeka} = \frac{m}{\rho} = \frac{75\,kg \times m^3}{1000\,kg} = 0.075\,m^3$$

Reakcija zgorevanja glukoze:

$C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 6\ H_2O$

$$-\frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{12000\,kJ}{dan \times 2816\,kJ} \times \frac{6\,mol}{24\,h \times 60\,min \times 60\,s} = 2.96 \cdot 10^{-4}\,mol/s$$

Hitrost človeškega metabolizma:

$$\left(-r_{O_2}\right) = \frac{1}{V_{človeka}} \times \frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{1}{0.075\,m^3} \times 2.96 \cdot 10^{-4}\,\frac{mol}{s} = 3.95 \cdot 10^{-3}\,mol\,O_2/(m^3\,s) \approx$$

$$\approx 4 \cdot 10^{-3}\,mol\,O_2/(m^3_{osebe}\,s)$$

Naloga # 6

Določite aktivacijsko energijo in k_0 iz naslednjih podatkov:

T,° C	k, min^{-1}	ln k, min^{-1}	T, K	$1/T, 10^{-3}\times 1/K$
0	3.63	1.289	273	3.7
20	3.89	1.358	293	3.4
40	4.132	1.419	313	3.2
60	4.357	1.472	333	3.0

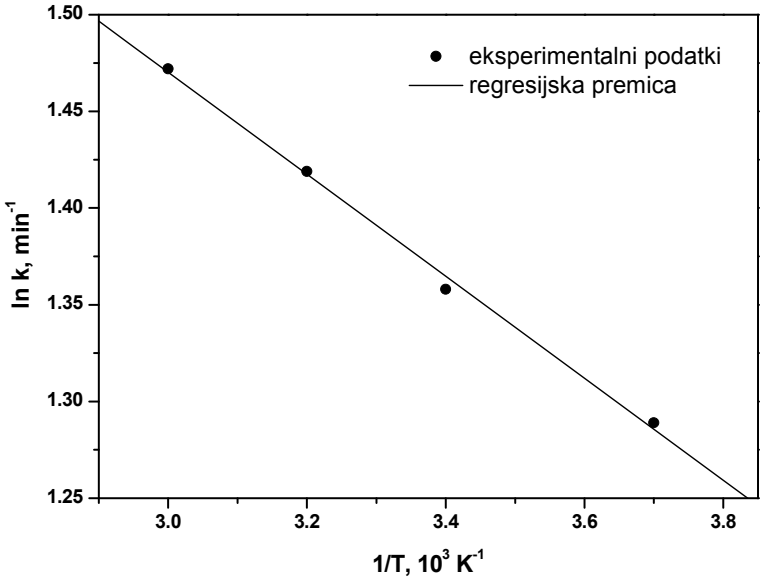
Rešitev:

Konstanto reakcijske hitrosti izračunamo po naslednji enačbi:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Enačbo pretvorimo v linearno obliko:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R}\frac{1}{T}$$



Iz diagrama odčitamo naklon premice in izračunamo vrednost aktivacijske energije:

$$E_a = \frac{R \times \Delta \ln k}{\Delta \frac{1}{T}} = \frac{8.3144\ \mathrm{J}\ (1.472 - 1.25)\ \mathrm{K}}{\mathrm{mol} \times \mathrm{K}\ (0.003 - 0.0038)}$$

$$E_a = 2307\ \mathrm{J/mol}$$

Izračun k_0:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$k_0 = \frac{k}{e^{-\frac{E}{RT}}} = \frac{3.63\,\mathrm{min}^{-1}}{e^{-\frac{2307}{8.3144\times 273}}} = 10.03\,\mathrm{min}^{-1}$$

Naloga # 7

Pri reakciji med etanolom in ocetno kislino, ki poteka v prisotnosti ionske izmenjevalne mase kot katalizatorja, so bili pridobljeni naslednji podatki:

T, ^{o} C	k, L/(mol h)	1/T, 1/K	ln k, L/(mol h)
30	0.5	0.0033	-0.6932
40	1.1	0.0032	0.0953
50	2.2	0.0031	0.7885
60	4.0	0.0030	1.3863
70	6.0	0.0029	1.7918

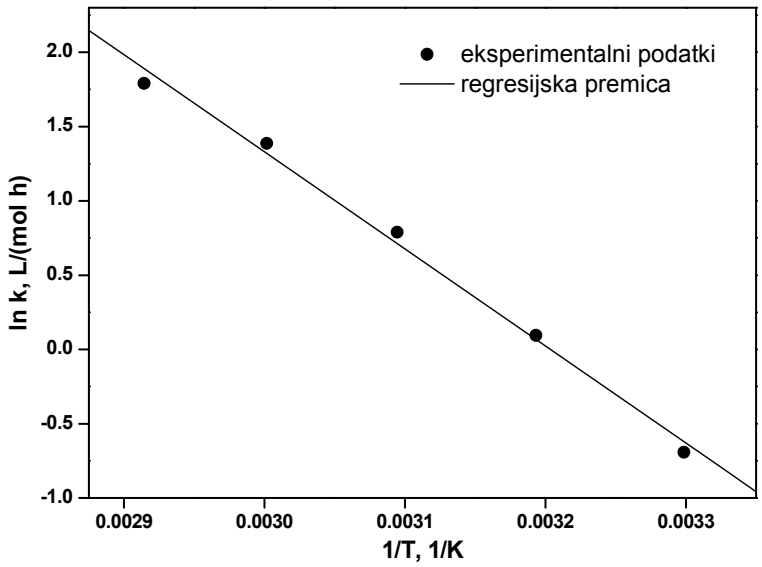
Določite vrednosti aktivacijske energije reakcije (E_a) in predeksponentnega faktorja (k_0).

Rešitev:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Vrednosti k_0 in E_a določimo s pomočjo Arrheniusovega diagrama:



Sledi: $\ln k_0 = 20.94$ L/(mol h)
$-E_a/R = -6535.47$ K

Odtod: $k_0 = 1.238 \cdot 10^9$ L/(mol h)
$E_a = 54338$ J/mol

Naloga # 8

Pri študiju kinetike razpada acetaldehida so bili izmerjeni naslednji podatki:

T, K	k, L/(mol s)	1/T, 1/K	ln k, L/(mol s)
700	0.011	0.00143	-4.5099
730	0.035	0.00137	-3.3524
760	0.105	0.00132	-2.2538
790	0.343	0.00127	-1.0700
810	0.789	0.00123	-0.2370
840	2.17	0.00119	0.7747
910	20.0	0.0011	2.9957
1000	145.0	0.0010	4.9767

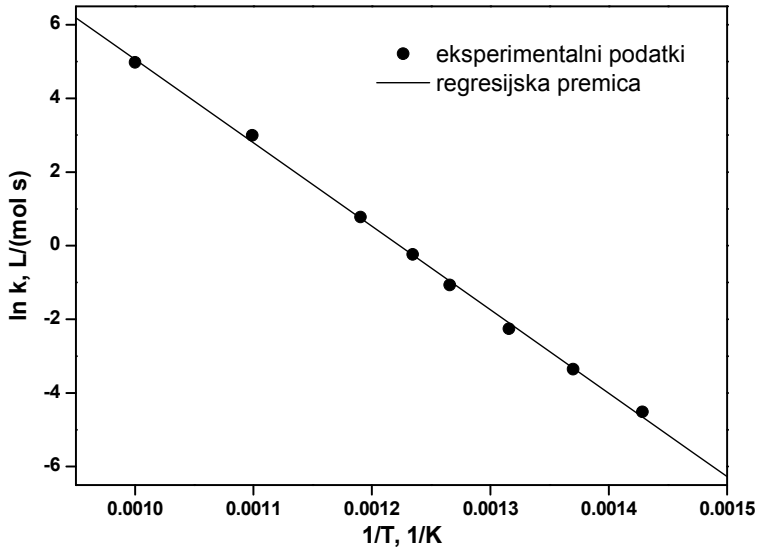
Določite vrednosti aktivacijske energije reakcije (E_a) in predeksponentnega faktorja (k_0).

Rešitev:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Vrednosti k_0 in E_a določimo s pomočjo Arrheniusovega diagrama:



Sledi: $\ln k_0 = 27.71$ L/(mol s)
$-E_a/R = -22650.75$ K

Odtod: $k_0 = 1.079 \cdot 10^{12}$ L/(mol h)
$E_a = 188327$ J/mol

Naloga # 9

Pri preučevanju neke reakcije so bili dobljeni naslednji podatki:

T_1=25^o C, k_1=0.74 L^2/(mol^2 min)
T_2=37^o C, k_2=1.70 L^2/(mol^2 min)

Izračunajte: (a) vrednost aktivacijske energije; (b) temperaturo, pri kateri je $k=10\times k_1$.

Rešitev:

T_1=25^o C = 298.15 K
T_2=37o C = 310.15 K

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$E_a = \frac{R \ln \frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{8.3144\ \text{J/(mol K)} \times \ln \frac{0.74}{1.70}}{\left(\frac{1}{310.15\ \text{K}} - \frac{1}{298.15\ \text{K}}\right)} = 53289 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\ln k_0 = \ln k_1 + \frac{E_a}{RT_1} = \ln 0.74 + \frac{53289\ \text{J/mol}}{8.3144\ \text{J/(mol K)} \times 298.15\ \text{K}} = 21.20$$

$$\ln k_x = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_x}$$

$$\frac{E_a}{RT_x} = \ln k_0 - \ln k_x$$

$$T_x = \frac{E_a}{R(\ln k_0 - \ln k_x)} = \frac{53289\ \text{J/mol}}{8.3144\ \text{J/(mol K)} \times (21.20 - \ln(10 \times 0.74))} = 333.84\ \text{K} = 60.69^o\text{C}$$

Naloga # 10

Kemijsko reakcijo, katere aktivacijska energija znaša 10000 cal/mol, izvajamo pri temperaturi T=400^o C. Za koliko moramo dvigniti temperaturo, da se konstanta reakcijske hitrosti podvoji?

Rešitev:

T_1=400° C = 673 K
R=8.3144 J/(mol K) = 1.987 cal/(mol K)

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} / \ln$$

$$\left.\begin{aligned} \ln k_1 &= -\frac{E}{RT_1} + \ln k_0 \\ \ln k_2 &= -\frac{E}{RT_2} + \ln k_0 \end{aligned}\right\} -$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \ln \frac{1}{2} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{673}\right)$$

k_2=2k_1. Sledi:

$$\frac{R}{E}\ln\frac{1}{2} + \frac{1}{673} = \frac{1}{T_2}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1.987\,\text{cal}\times\text{mol}}{\text{mol}\times\text{K}\times 10000\,\text{cal}} \times \ln\frac{1}{2} + \frac{1}{673\,\text{K}}$$

$$T_2 = 741.8\,\text{K} = 468.6°\,\text{C}$$

Naloga # 11

Pri T=63^o C pasteriziramo mleko 30 minut. Če ga segrejemo na T=74^o C, traja proces samo 15 sekund. Izračunajte aktivacijsko energijo procesa.

Rešitev:

$T_1 = 63^o\,C = 336.15\,K$

$T_1 = 74^o\,C = 347.15\,K$

$$r \propto k \propto \frac{1}{t}$$

$$k_1 = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \qquad \ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$k_2 = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \qquad \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \ln \frac{t_2}{t_1}$$

Sledi:

$$E_a = \frac{R \ln \frac{t_2}{t_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{8.3144\,J \times \ln \frac{15\,s}{1800\,s}}{\left(\frac{1}{347.15\,K} - \frac{1}{336.15\,K}\right) mol\,K} = 422276\,\frac{J}{mol} \cong 422\,\frac{kJ}{mol}$$

Naloga # 12

Aktivacijska energija pirolize etana znaša 300 kJ/mol. Kolikokrat naraste hitrost procesa, če temperaturo dvignemo s 500 na 650^{o} C ?

Rešitev:

$T_1 = 500^{o}\mathrm{C} = 773.15\mathrm{K}$

$T_1 = 650^{o}\mathrm{C} = 923.15\mathrm{K}$

$r \propto k$

$k_2 = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$

$k_1 = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)} = e^{-\frac{300000\,\mathrm{J/mol}}{8.3144\,\mathrm{J/(mol\,K)}}\left(\frac{1}{923.15\,\mathrm{K}}-\frac{1}{773.15\,\mathrm{K}}\right)} \cong 1965$$

Naloga # 13

Aktivacijska energija reakcije znaša 400 kJ/mol. Kolikokrat se poveča konstanta reakcijske hitrosti, če spremenimo temperaturo: (a) od 300 na 310 K; (b) od 2000 na 2010 K ?

Rešitev:

a) $k_1 = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$

$$k_2 = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)} = e^{-\frac{400000\ \text{J/mol}}{8.3144\ \text{J/(mol K)}}\left(\frac{1}{310\ \text{K}}-\frac{1}{300\ \text{K}}\right)} = 176.5$$

b) $$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)} = e^{-\frac{400000\ \text{J/mol}}{8.3144\ \text{J/(mol K)}}\left(\frac{1}{2010\ \text{K}}-\frac{1}{2000\ \text{K}}\right)} = 1.13$$

Naloga # 14

Kakšne so enote konstante reakcijske hitrosti, če je koncentracija reaktanta A v hitrostni enačbi:

$$-r_A = 0.005\, c_A^2$$

podana v mol/cm^3? Hitrost kemijske reakcije je izražena v mol/(cm^3 min).

Rešitev:

$$-r_A = 0.005\, c_A^2$$

$$[k] = \frac{\text{mol}\left(\text{cm}^3\right)^2}{\text{cm}^3\,\text{min}\,\text{mol}^2} = \frac{\text{mol}\times\text{cm}^6}{\text{cm}^3\,\text{min}\,\text{mol}^2} = \frac{\text{cm}^3}{\text{min}\,\text{mol}}$$

Konstanta reakcijske hitrosti k je izražena v cm^3/(mol min).

Naloga # 15

Za reakcijo:

½A + B → R + ½ S

zapišite hitrostno enačbo na podlagi stehiometrične enačbe. Kakšna bo oblika hitrostne enačbe, če stehiometrično enačbo pomnožimo z dve?

Rešitev:

Stehiometrična enačba:

½A + B → R + ½ S

$(-r_A) = k_1 c_A^{1/2} c_B$ → n=1.5

Stehiometrična enačba, pomnožena z dve:

A + 2B → 2R + S

$(-r_A) = k_2 c_A c_B^2$ → n=3

Naloga # 16

Določite red reakcije A+B → 2R!

Rešitev:

Če predpostavimo, da gre za elementarno reakcijo, lahko zapišemo naslednje hitrostne enačbe:

$$(-r_A) = k_1 c_A c_B$$

$$(-r_B) = k_2 c_A c_B$$

$$(r_R) = k_3 c_A c_B$$

Brez eksperimentalnih podatkov ne moremo sklepati ničesar drugega. Za elementarno reakcijo velja, da je hitrost $\propto c_A^1 c_B^1$.

Naloga # 17

Ko koncentracijo reaktanta podvojimo, je hitrost reakcije trikrat večja. Določite red zadevne reakcije!

Rešitev:

$$\left(-r_A\right) = k\, c_A^n$$

$$3\left(-r_A\right) = k\left(2c_A\right)^n$$

$$3 = \frac{\left(2c_A\right)^n}{c_A^n}$$

$$\ln 3 = n \ln\left(2c_A\right) - n \ln c_A = n \ln 2 + n \ln c_A - n \ln c_A = n \ln 2$$

$$n = \frac{\ln 3}{\ln 2} = 1.585$$

Sledi:

$$\left(-r_A\right) = k\, c_A^{1.585}$$

Naloga # 18

Za irreverzibilno reakcijo:

$A \rightarrow R$ n=0, V=konst.

določite integralno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} dc_A = k\int_0^t dt$$

$$c_{A0} - c_A = kt$$

oziroma

$$c_A = c_{A0} - kt$$

Pri popolni pretvorbi reaktanta velja:

$$c_A = 0, c_{A0} = kt$$

Veljavnost integralne oblike hitrostne enačbe: $t < \frac{c_{A0}}{k}$

Naloga # 19

Pri vodenju neke reakcije smo izmerili naslednje podatke:

t, h	c, mol/L
0	11
1	10.2
2	9.4
3	8.6
4	7.8
5	7.0
6	6.2

Določite red reakcije in konstanto reakcijske hitrosti!

Rešitev:

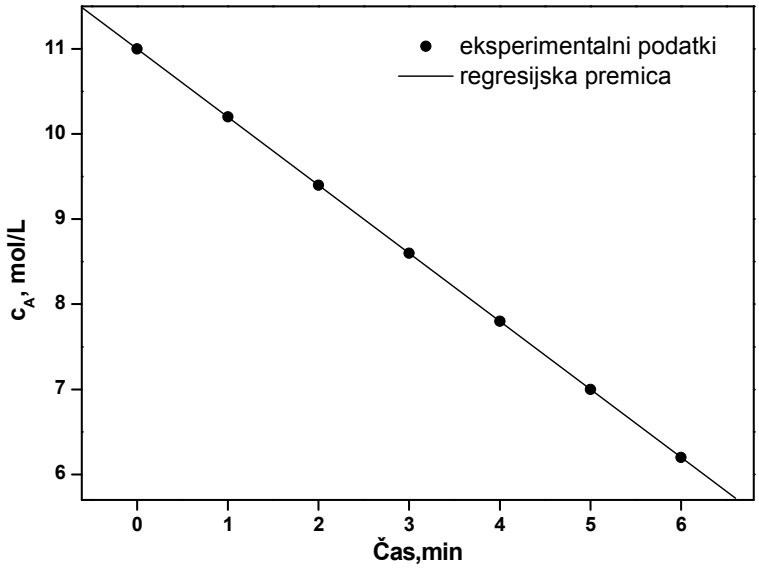
Red reakcije in konstanto reakcijske hitrosti določimo s poskušanjem.

n=0:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} dc_A = k\int_0^t dt$$

$c_{A0} - c_A = kt$ oziroma $c_A = c_{A0} - kt$



Oblika je linearna, zato je reakcija nultega reda. Konstanta reakcijske hitrosti znaša 0.8 mol/(L h).

Naloga # 20

Za irreverzibilno reakcijo:

$\frac{1}{2}\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{R}$ $\quad$ n=1/2 , V=konst.

določite integralno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^{1/2}$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^{1/2}} = k\int_0^t dt$$

$$2\left(c_{A0}^{1/2} - c_A^{1/2}\right) = kt$$

Naloga # 21

V šaržnem reaktorju s konstantnim volumnom izvajamo reakcijo $A \rightarrow R$, za katero velja naslednja hitrostna enačba:

$$\left(-r_A\right) = 3c_A^{1/2} \qquad \left[\left(-r\right)_A\right] = \frac{\text{mol}}{\text{L h}}$$

Začetna koncentracija reaktanta A znaša $c_{A0} = 1\,\text{mol/L}$. Izračunajte koncentracijo reaktanta A v času t=0.5 h.

Rešitev:

$$n = 1/2 \Rightarrow 2\left(c_{A0}^{1/2} - c_A^{1/2}\right) = kt$$

$$k = 3\frac{\text{mol}^{1/2}}{\text{L}^{1/2}\,\text{h}}$$

$$c_A^{1/2} = c_{A0}^{1/2} - \frac{kt}{2} = 1\,(\text{mol/L})^{1/2} - \frac{3\frac{\text{mol}^{1/2}}{\text{L}^{1/2}\,\text{h}} \times 0.5\,\text{h}}{2} = \frac{1}{4}\,(\text{mol/L})^{1/2}$$

$$c_A = \frac{1}{16}\,\text{mol/L}$$

Naloga # 22

Reakcija $A \rightarrow R$, ki je polovičnega reda glede na reaktant A, poteka v kapljevinasti fazi. V času t=10 min znaša njegova pretvorba 75 %. Kolikšna bo konverzija reaktanta A v času t=15 min ?

Rešitev:

$$n = 1/2 \Rightarrow 2\left(c_{A0}^{1/2} - c_A^{1/2}\right) = kt$$

$$k = \frac{2\left(c_{A0}^{1/2} - c_A^{1/2}\right)}{t} = \frac{2\left(c_{A0}^{1/2} - \left(\frac{1}{4}c_{A0}\right)^{1/2}\right)}{10\,\text{min}} = \frac{2\left(c_{A0}^{1/2} - \frac{1}{2}c_{A0}^{1/2}\right)}{10\,\text{min}} = \frac{c_{A0}^{1/2}}{10\,\text{min}}$$

$$c_A^{1/2} = c_{A0}^{1/2} - \frac{kt}{2}$$

$$c_A^{1/2} = c_{A0}^{1/2} - \frac{kt}{2} = c_{A0}^{1/2} - \frac{c_{A0}^{1/2} \times 15\,\text{min}}{2 \times 10\,\text{min}} = c_{A0}^{1/2}(1 - 0.75)$$

$$c_A = \frac{1}{16}c_{A0}$$

$$x_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} = \frac{c_{A0}\left(1 - \frac{1}{16}\right)}{c_{A0}} = \frac{15}{16} = 0.9375 \cong 94\,\%$$

Naloga # 23

Za irreverzibilno reakcijo:

$A \rightarrow R$ n=1, V=konst.

določite integralno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = k\int_0^t dt$$

$$-\ln\frac{c_A}{c_{A0}} = kt$$

oziroma

$$\ln\frac{c_{A0}}{c_A} = kt$$

Naloga # 24

Hitrost hidrolize trsnega sladkorja je proporcionalna koncentraciji sladkorja. Izmerjeni podatki so podani v spodnji tabeli. Določite čas, pri katerem je konverzija sladkorja 80 %-na.

t, min	c_{slad}, mol/L	c_{slad0}/c_{slad}	$\ln (c_{slad0}/c_{slad})$
0	10.0	1	0
30	9.0	1.11	0.105
60	8.1	1.23	0.210
90	7.3	1.37	0.314
130	6.3	1.59	0.462
180	5.4	1.85	0.616

Rešitev:

$t=0 \rightarrow c_{slad} = c_{slad0} = 10.0$ mol/L

Hitrost hidrolize sladkorja izrazimo (reakcija prvega reda):

$$\left(-r_{slad}\right) = kc_{slad}$$

Enačbo pretvorimo v integralno obliko:

$$-\int_{c_{slad0}}^{c_{slad}} \frac{dc_{slad}}{c_{slad}} = kt$$

$$\ln \frac{c_{slad0}}{c_{slad}} = kt$$

Konverzijo izrazimo:

$$x_{slad} = \frac{c_{slad0} - c_{slad}}{c_{slad0}}$$

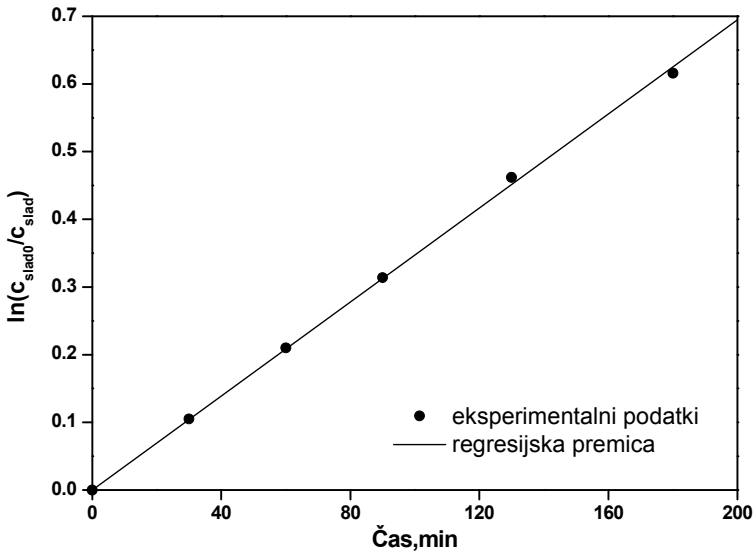
$$c_{slad} = c_{slad0}(1 - x_{slad})$$

Končna oblika enačbe:

$$-\ln(1 - x_{slad}) = kt$$

Naklon premice (glej diagram) je:

$$k = \frac{\Delta \ln \frac{c_{slad0}}{c_{slad}}}{\Delta t} = \frac{0.555 - 0.203}{(160 - 58)\text{min}} = \frac{0.352}{102\,\text{min}} = 3.45 \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$$



S pridobljeno konstanto reakcijske hitrosti lahko izračunamo čas, pri katerem je konverzija sladkorja 80%-na:

$$t = \frac{-\ln(1 - x_{slad})}{k} = \frac{-\ln 0.2}{3.45 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}} = 466.5\,\mathrm{min} = 7\,\mathrm{h}\ 46\,\mathrm{min}\ 30\mathrm{s}$$

80 %-na konverzija sladkorja je dosežena v 7 urah, 46 minutah in 30 sekundah.

Naloga # 25

V šaržnem reaktorju izvajamo elementarno reakcijo $A \rightarrow R$. V času t=60 min pretvorimo 50 % reaktanta A. V kakšnem času bomo dosegli 75 %-no konverzijo?

Rešitev:

Reakcija je elementarna, torej je prvega reda glede na reaktant A: $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$.

Sledi:

$$\ln\frac{c_{A0}}{c_A} = kt$$

$$x_A = 0.5 \Rightarrow \frac{c_{A0}}{c_A} = 2$$

$$x_A = 0.75 \Rightarrow \frac{c_{A0}}{c_A} = 4$$

$$\ln 2 = kt_1$$

$$\ln 4 = kt_2$$

$$\frac{\ln 2}{\ln 4} = \frac{t_1}{t_2}$$

$$t_2 = t_1\frac{\ln 4}{\ln 2} = 1\,\text{h} \times \frac{\ln 4}{\ln 2} = 2\,\text{h}$$

Naloga # 26

V šaržnem reaktorju vodimo razgradnjo kapljevinastega reaktanta A. Reakcija je prvega reda. V t=5 min dosežemo 50 %-no konverzijo reaktanta A.

a) Za koliko časa moramo podaljšati reakcijo, da dosežemo 75 %-no konverzijo reaktanta A?
b) Za koliko časa moramo podaljšati reakcijo, da dosežemo 75 %-no konverzijo reaktanta A, če je reakcija drugega reda?

Rešitev:

a) $\ln\frac{c_{A0}}{c_A} = kt$

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{1}{5\,\text{min}}\ln\frac{c_{A0}}{0.5c_{A0}} = \frac{1}{5\,\text{min}}\ln 2 = 0.1386\,\text{min}^{-1}$$

$$\Delta t = \frac{1}{k}\ln\frac{1-x_{A1}}{1-x_{A2}} = \frac{1}{0.1386\,\text{min}^{-1}}\ln\frac{1-0.5}{1-0.75} = 5\,\text{min}$$

b) $\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = kt$

$$c_A = c_{A0}(1-x_A)$$

$$kc_{A0} = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{1-x_A}-1\right) = \frac{1}{5\,\text{min}}\left(\frac{1}{1-0.5}-1\right) = 0.2\,\text{min}^{-1}$$

$$t_{0.75} = \frac{1}{0.2\,\text{min}^{-1}}\left(\frac{1}{1-0.75}-1\right) = 15\,\text{min}$$

$$\Delta t = (15-5)\,\text{min} = 10\,\text{min}$$

Naloga # 27

Pri razpadu radona so bili izmerjeni naslednji podatki:

t, h	V, cm^3
0	0.102
70	0.062
100	0.044
140	0.033
165	0.025
200	0.019
250	0.016
360	0.007

Določite red reakcije in konstanto reakcijske hitrosti.

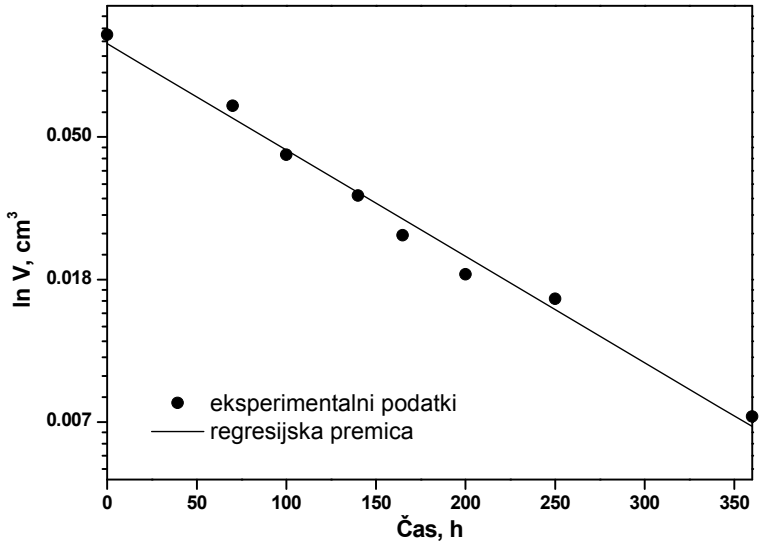
Rešitev:

Predpostavimo, da je n=1. Odtod:

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dV}{dt} = kV$$

$$\ln\frac{V_0}{V} = \ln V_0 - \ln V = kt$$

Vrednost konstante reakcijske hitrosti določimo iz diagrama ln V *vs.* t:



Linearna zveza v diagramu potrjuje predpostavko, da je reakcija prvega reda.

Sledi:

$$-\ln V = -2.492 + 0.0082t \quad \Rightarrow \quad k=0.0082\ h^{-1}$$

Naloga # 28

Mravljična kislina razpada v koncentrirani H_2SO_4 v ogljikov monoksid in vodo. Pri vodenju reakcije pri T=25^o C so bili izmerjeni naslednji podatki:

t, s	V_{CO}, cm^3	$10^3 \cdot k$, s^{-1}
0	0	
25	6.3	6.59
50	11.6	6.56
75	16.3	6.65
100	20.2	6.67
150	26.1	6.61
200	30.4	6.59
250	33.5	6.59
∞	41.5	

Določite red reakcije in vrednost konstante reakcijske hitrosti!

Rešitev:

$$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$$

Predpostavimo, da je reakcija prvega reda.

$$\frac{dV}{dt} = k\left(V_\infty - V\right)$$

$$\ln\frac{V_\infty}{V_\infty - V} = kt$$

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{V_\infty}{V_\infty - V}$$

Izračunane vrednosti konstante reakcijske hitrosti so za različne čase podane v gornji tabeli. Vrednosti k so približno enake, zato je predpostavka, da je red reakcije n=1, pravilna.

Naloga # 29

Za irreverzibilno reakcijo:

$2A \rightarrow R$ n=2, V=konst.

določite integralno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = k\int_0^t dt$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = kt$$

Naloga # 30

Pri preučevanju neke reakcije v šaržnem reaktorju (V=konst.) so bili izmerjeni naslednji podatki:

t, h	c_A, mol/L	$1/c_A$, L/mol
0	20	0.05
2	14.3	0.07
4	11.11	0.09
6	9.09	0.11
8	7.69	0.13
10	6.67	0.15
15	5	0.20
20	4	0.25

S pomočjo integralne analize kinetičnih podatkov določite red reakcije in vrednost konstante reakcijske hitrosti!

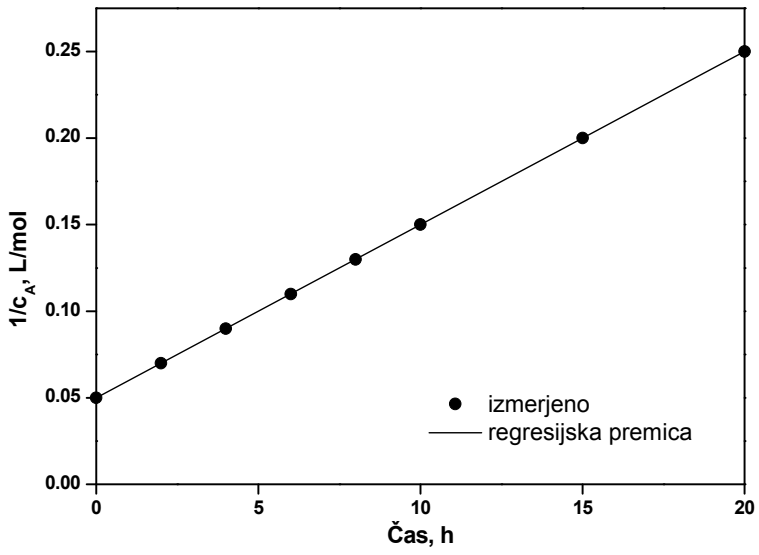
Rešitev:

Predpostavimo, da gre za reakcijo drugega reda: $2A \rightarrow P$. Odtod sledi:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = k\int_0^t dt$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = kt$$



Na podlagi podatkov, zapisanih v gornji tabeli, skonstruiramo diagram, v katerem na ordinatno os nanašamo vrednosti $1/c_A$, na abcisno os pa čas, t.

Linearna zveza (R^2=1) v diagramu potrjuje predpostavko, da je preučevana reakcija drugega reda.

$$k = \frac{(0.25 - 0.05)\,\mathrm{L}}{(20 - 0)\,\mathrm{mol} \times \mathrm{h}} = 0.01 \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{mol\,h}}$$

Sledi:

$$(-r_A) = 0.01\, c_A^2 \qquad \left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L\,h}}\right]$$

Naloga # 31

V šaržnem reaktorju s konstantnim volumnom izvajamo irreverzibilno reakcijo drugega reda $A + B \rightarrow \text{produkti}$. V primeru, ko je $c_{A0} = c_{B0} = 0.2\,\text{mol/L}$, izmerimo 25 %-no pretvorbo reaktantov po času t=50 min. Izračunajte vrednost konstante reakcijske hitrosti in razpolovni čas $t_{1/2}$.

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = k\int_0^t dt$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = kt$$

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}}\right) = \frac{1}{50\,\text{min}}\left(\frac{1}{0.15\,\text{mol/L}} - \frac{1}{0.2\,\text{mol/L}}\right) = 0.0333\,\frac{\text{L}}{\text{mol min}}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k}\left(\frac{2}{c_{A0}} - \frac{1}{c_{A0}}\right) = \frac{1}{kc_{A0}} = \frac{1}{0.0333\,\text{L/(mol min)} \times 0.2\,\text{mol/L}} = 150\,\text{min}$$

Naloga # 32

V šaržnem reaktorju (V=konst.) vodimo reakcijo drugega reda. Začetna koncentracija reaktanta A znaša $c_{A0} = 1\,\mathrm{mol/L}$. V času t=60 min dosežemo 50 %-no konverzijo. Koliko bosta znašali koncentracija in konverzija reaktanta A v času t=60 min, če je njegova začetna koncentracija $c_{A0} = 10\,\mathrm{mol/L}$?

Rešitev:

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = kt$$

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}}\right) = \frac{1}{1\,\mathrm{h}}\left(\frac{1}{0.5\,\mathrm{mol/L}} - \frac{1}{1\,\mathrm{mol/L}}\right) = 1\,\frac{\mathrm{L}}{\mathrm{mol\,h}}$$

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A0}} + kt$$

$$c_A = \frac{1}{\frac{1}{c_{A0}} + kt} = \frac{1}{\frac{1}{10\,\mathrm{mol/L}} + 1\,\frac{\mathrm{L}}{\mathrm{mol\,h}} \times 1\,\mathrm{h}} = 0.909\,\mathrm{mol/L}$$

$$x_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} = \frac{(10 - 0.909)\,\mathrm{mol/L}}{10\,\mathrm{mol/L}} = 0.909 = 90.9\,\%$$

Naloga # 33

Kodenzacija formaldehida (F) z natrijevim *p*-fenolsulfonatom je bila študirana pri T=100^o C in pH=8.35. Začetni koncentraciji obeh reaktantov, ki reagirata v molskem razmerju 1:1, sta enaki. Izmerjeni so bili naslednji podatki:

t, min	c_F, mol/L	$10^3 \cdot k_1$, min^{-1}	$10^3 \cdot k_2$, L/(mol min)
0	0.131		
10	0.125	4.69	3.66
20	0.121	3.97	3.15
30	0.117	3.77	3.04
40	0.111	4.14	3.44
60	0.104	3.85	3.30

Preverite, ali lahko izmerjene kinetične podatke popišemo s hitrostnima enačbama za prvi oziroma drugi red reakcije.

Rešitev:

n=1:

$$\ln\frac{c_{F0}}{c_F} = k_1 t$$

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{c_{F0}}{c_F}$$

n=2:

$$\frac{1}{c_F} - \frac{1}{c_{F0}} = k_2 t$$

$$k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{c_F} - \frac{1}{c_{F0}}\right)$$

Izračunane vrednosti konstant k_1 (n=1) in k_2 (n=2) so zapisane v gornji tabeli.

Niti s hitrostno enačbo za prvi red niti s hitrostno enačbo za drugi red reakcije ne moremo zadovoljivo popisati izmerjenih kinetičnih podatkov.

Naloga # 34

Pri reakciji med trimetilaminom (A) in n-propil bromidom so bili izmerjeni naslednji podatki:

t, min	x_A, /	k, L/(mol min)
13	0.112	
34	0.257	1.05
59	0.367	0.99
120	0.552	1.03

Pogoji ob času t=0: c_{A0}=0.1 mol/L, c_{B0}=0.1 mol/L

Določite ustrezno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

Predpostavimo, da je reakcija drugega reda:

$$-\frac{dc_A}{dt} = c_{A0}\frac{dx_A}{dt} = k\left[c_{A0}(1-x_A)\right]^2$$

$$k = \frac{1}{c_{A0}(t-13)}\int_{0.112}^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2} = \frac{1}{c_{A0}(t-13)}\left(\frac{1}{1-x_A}-\frac{1}{1-0.112}\right)$$

Izračunane vrednosti konstante reakcijske hitrosti so za različne čase podane v gornji tabeli. Povprečna vrednost konstante reakcijske hitrosti znaša:

$$k = 1.02\frac{L}{mol\,min}$$

Naloga # 35

Reakcija 2A→R poteka v plinski fazi. Volumen reaktorja je konstanten. Reaktor najprej vakuumiramo in ga pri T=25° C napolnimo s čistim reaktantom A, tako da znaša tlak 101 kPa. Pri tej temperaturi je hitrost reakcije zanemarljiva. Reakcijo sprožimo tako, da reaktor hipoma segrejemo na T=100° C. Pri tej temperaturi so bili izmerjeni naslednji podatki:

t, min	P, kPa	x_A	$\frac{x_A}{1-x_A}$
1	115	0.175	0.212
2	105	0.333	0.499
3	99.5	0.421	0.727
4	95.2	0.484	0.957
5	91.7	0.544	1.19
6	88.1	0.602	1.51
7	86.1	0.633	1.73
8	84.3	0.662	1.96
9	82.5	0.690	2.23
10	81.0	0.714	2.50
15	76.4	0.787	3.70
20	73.7	0.830	4.88

Zapišite izraz za hitrost reakcije ($-r_A$)!

Rešitev:

Tlak plinske faze pri temperaturi T=100° C:

$$P_{A1} = P_0 \frac{T_1}{T_0} = 101\,\text{kPa}\,\frac{373}{298} = 126\,\text{kPa} \rightarrow \text{pri } t = 0$$

$$c_A = c_{A0}(1 - x_A)$$

Predpostavimo, da je n=2:

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = kt$$

$$\frac{1}{c_{A0}} - \frac{x_A}{1 - x_A} = kt$$

Začetna koncentracija reaktanta:

$$p_{A1} V = n_A R T_1$$

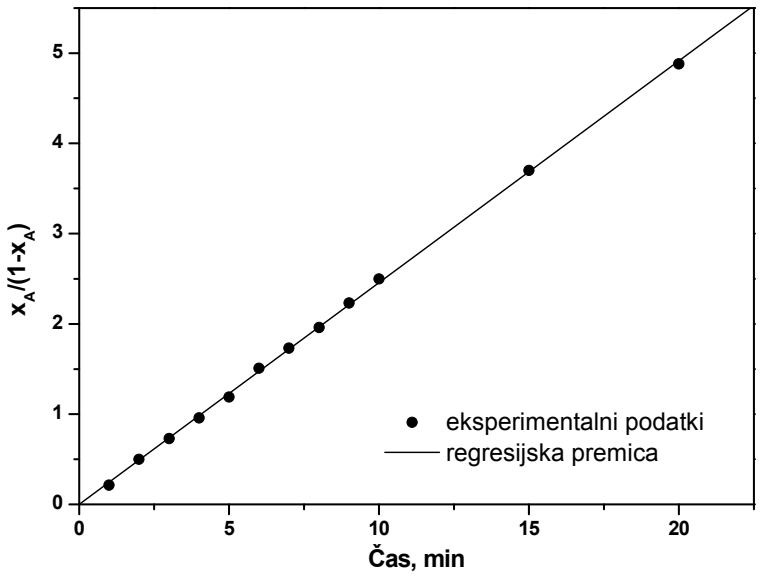
$$\frac{n_A}{V} = c_{A0} = \frac{p_{A1}}{RT_1} = \frac{126}{8.314 \times 373} \frac{\text{kPa mol K}}{\text{L kPa K}} = 0.0406 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$P = p_A + p_R = p_{A0}(1 - x_A) + p_{R0} + p_{A0} \frac{x_A}{2}$$

$$\frac{P}{p_{A0}} = 1 - \frac{x_A}{2}$$

Konverzijo izrazimo:

$$x_A = 2\left(1 - \frac{P}{p_A}\right)$$



Izračunamo konstanto reakcijske hitrosti:

$$\text{tg}\alpha = k c_{A0} \Rightarrow k = \frac{1}{c_{A0}} \frac{\Delta \frac{x_A}{1 - x_A}}{\Delta t} = \frac{1 \times 4.88 \times 60}{0.0406 \times 20} \frac{\text{L min}}{\text{mol min h}} = 360.6 \frac{\text{L}}{\text{mol h}}$$

$$r_A = 360.6\, c_A^2 \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{L h}}\right]$$

Naloga # 36

Za irreverzibilno reakcijo:

$A + B \rightarrow R$ n=2, V=konst. ($c_{A0} \neq c_{B0}$)

določite integralno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B = kc_A\left(c_{B0} - \left(c_{A0} - c_A\right)\right) = kc_A\left(c_{B0} - c_{A0} + c_A\right) = kc_A\left(\Delta + c_A\right)$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A\left(\Delta + c_A\right)} = k\int_0^t dt$$

$$\frac{1}{x\left(\Delta + x\right)} = \frac{A}{x} + \frac{B}{\Delta + x}$$

$$1 = A\left(\Delta + x\right) + Bx = A\Delta + \left(A + B\right)x$$
$$A + B = 0$$
$$A\Delta = 1$$
$$A = \frac{1}{\Delta}, B = -A = -\frac{1}{\Delta}$$

»A člen«:

$$-\int \frac{dx}{\Delta x} = -\frac{1}{\Delta}\ln x \Rightarrow -\frac{1}{c_{B0} - c_{A0}}\ln\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{c_{B0} - c_{A0}}\ln\frac{c_{A0}}{c_A}$$

»B člen«:

$$\frac{1}{\Delta}\int \frac{dx}{\Delta + x} = \frac{1}{\Delta}\ln\left(\Delta + x\right) \Rightarrow \frac{1}{c_{B0} - c_{A0}}\ln\left(\Delta + c_A\right)\Big|_{c_{A0}}^{c_A} = \frac{1}{c_{B0} - c_{A0}}\ln\frac{c_{B0} - c_{A0} + c_A}{c_{B0} - c_{A0} + c_{A0}} =$$
$$= \frac{1}{c_{B0} - c_{A0}}\ln\frac{c_B}{c_{B0}}$$

Sledi:

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A\left(\Delta + c_A\right)} = \frac{1}{c_{B0} - c_{A0}}\ln\frac{c_{A0}c_B}{c_A c_{B0}} = kt$$

Naloga # 37

Pri T=372^o C izvajamo reakcijo v plinski fazi (V=konst.) med vinil kloridom (A) in vodikovim bromidom (B), pri čemer se tvorita vinil bromid (C) in vodikov klorid. Med reakcijo so bili izmerjeni naslednji podatki:

t, min	$10^4 \cdot c_C$, mol/L	k, L/(mol min)
0	0.00	
5	0.12	1.456
10	0.27	1.658
15	0.40	1.654
20	0.54	1.694
25	0.65	1.646
30	0.78	1.664
35	0.90	1.662
40	1.01	1.647

Pogoji ob času t=0: $c_{A0}=12.6\cdot10^{-4}$ mol/L, $c_{B0}=13.2\cdot10^{-4}$ mol/L, $c_C=0$.

Izračunajte vrednost konstante reakcijske hitrosti.

Rešitev:

Predpostavimo, da je reakcija drugega reda. Hitrost zginevanja reaktanta A tako zapišemo:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B = kc_A\left(c_{B0} - \left(c_{A0} - c_A\right)\right) = kc_A\left(c_{B0} - c_{A0} + c_A\right)$$

V integrirani obliki hitrostna enačba glasi:

$$\frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \ln \frac{c_{A0} c_B}{c_A c_{B0}} = kt$$

oziroma

$$kt = \frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \ln \frac{c_{A0}\left(c_{B0} - c_C\right)}{c_{B0}\left(c_{A0} - c_C\right)} = \frac{1}{0.6\cdot10^{-4}\ \text{mol/L}} \ln \frac{12.6\cdot10^{-4}\left(13.2\cdot10^{-4} - c_C\right)}{13.2\cdot10^{-4}\left(12.6\cdot10^{-4} - c_C\right)}$$

Izračunane vrednosti konstante reakcijske hitrosti k so podane v gornji tabeli. Ker se njene vrednosti (z izjemo vrednosti pri t=5 min) zelo dobro ujemajo, lahko sklepamo, da je predpostavljena oblika hitrostne enačbe pravilna.

Naloga # 38

Reakcija $NaOC_2H_5\,(A) + C_2H_5(CH_3)_2SJ\,(B) \rightarrow$ produkti je bila vodena v etanolu pri T=64^o C. Pri tem so bili izmerjeni naslednji podatki:

t, min	$100 \cdot c_A$, mol/L	$100 \cdot c_B$, mol/L
0	9.625	4.92
12	8.578	3.876
20	8.046	3.342
30	7.485	2.783
42	6.985	2.283
51	6.709	2.005
63	6.386	1.682

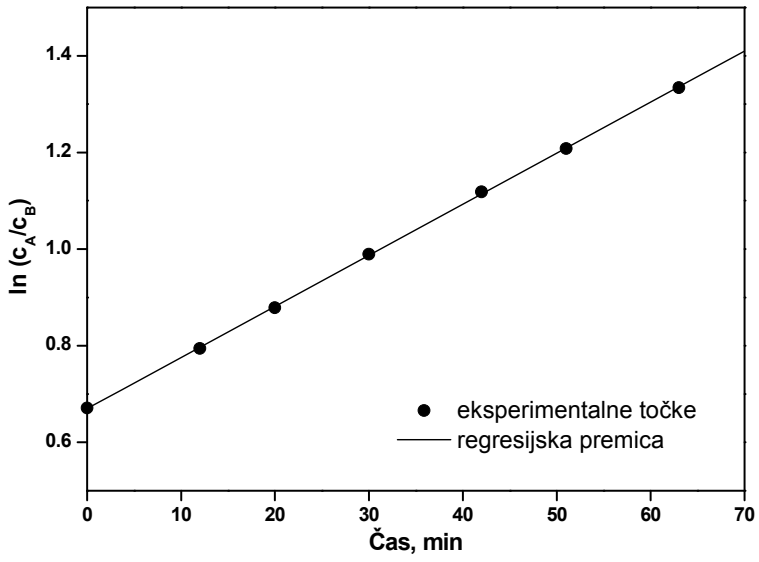
Izračunajte vrednost konstante reakcijske hitrosti!

Rešitev:

Predpostavimo, da je reakcija drugega reda. Hitrost zginevanja reaktanta A tako zapišemo:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B = kc_A\left(c_{B0} - \left(c_{A0} - c_A\right)\right) = kc_A\left(c_{B0} - c_{A0} + c_A\right)$$

$$\frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \ln\frac{c_{A0}c_B}{c_Ac_{B0}} = \frac{1}{c_{A0} - c_{B0}} \ln\frac{c_{B0}c_A}{c_{A0}c_B} = kt$$



Vrednost naklona regresijske premice v diagramu $\ln c_A/c_B$ *vs.* t znaša 0.0106 min^{-1}. Odtod:

$$k = \frac{0.0106\,\text{min}^{-1}}{c_{A0} - c_{B0}} = \frac{0.0106\,\text{min}^{-1}}{\left(9.625 - 4.92\right)\cdot 10^{-2}\,\text{mol/L}} = 0.225\,\frac{\text{L}}{\text{mol min}}$$

Naloga # 39

Za irreverzibilno reakcijo:

$A + 2B \rightarrow R$ n=2, V=konst. ($c_{B0} \neq 2c_{A0}$)

določite integralno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B = kc_A\left(c_{B0} - 2\left(c_{A0} - c_A\right)\right) = kc_A\left(c_{B0} - 2c_{A0} + 2c_A\right) = kc_A\left(\Delta + 2c_A\right)$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A\left(\Delta + 2c_A\right)} = k\int_0^t dt$$

$$\frac{1}{x\left(\Delta + 2x\right)} = \frac{A}{x} + \frac{B}{\Delta + 2x}$$

$$1 = A\left(\Delta + 2x\right) + Bx = A\Delta + 2Ax + Bx$$
$$2A + B = 0$$
$$A\Delta = 1$$
$$A = \frac{1}{\Delta}, B = -2A = -\frac{2}{\Delta}$$

»A člen«:

$$-\int \frac{dx}{\Delta x} = -\frac{1}{\Delta}\ln x \Rightarrow -\frac{1}{c_{B0} - 2c_{A0}}\ln\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{c_{B0} - 2c_{A0}}\ln\frac{c_{A0}}{c_A}$$

»B člen«:

$$\frac{2}{\Delta}\int \frac{dx}{\Delta + 2x} = \frac{2}{2\Delta}\ln\left(\Delta + 2x\right) \Rightarrow \frac{1}{c_{B0} - 2c_{A0}}\ln\left(\Delta + 2c_A\right)\Big|_{c_{A0}}^{c_A} = \frac{1}{c_{B0} - 2c_{A0}}\ln\frac{c_{B0} - 2c_{A0} + 2c_A}{c_{B0} - 2c_{A0} + 2c_{A0}} =$$
$$= \frac{1}{c_{B0} - 2c_{A0}}\ln\frac{c_B}{c_{B0}}$$

Sledi:

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A\left(\Delta + 2c_A\right)} = \frac{1}{c_{B0} - 2c_{A0}}\ln\frac{c_{A0}c_B}{c_A c_{B0}} = kt$$

Naloga # 40

Za irreverzibilno reakcijo:

$3A \rightarrow R$ n=3, V=konst.

določite integralno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^3$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^3} = k\int_0^t dt$$

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{c_{A0}^2}\right) = kt$$

Naloga # 41

Za irreverzibilno reakcijo:

$A + 2B \rightarrow R$ n=3, V=konst. ($c_{B0} \neq 2c_{A0}$)

določite integralno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B^2 = kc_a\left(c_{B0} - 2(c_{A0} - c_A)\right)^2 = kc_A\left(c_{B0} - 2c_{A0} + 2c_A\right)^2 = kc_A\left(\Delta + 2c_A\right)^2$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A\left(\Delta + 2c_A\right)^2} = k\int_0^t dt$$

$$\frac{1}{x\left(\Delta + 2x\right)^2} = \frac{A}{x} + \frac{B}{\Delta + 2x} + \frac{C}{\left(\Delta + 2x\right)^2}$$

$$A\left(\Delta + 2x\right)^2 + Bx\left(\Delta + 2x\right) + Cx = 1$$

$$A\left(\Delta^2 + 4\Delta x + 4x^2\right) + B\left(\Delta x + 2x^2\right) + Cx = 1$$

$$4A + 2B = 0$$

$$4\Delta A + B\Delta + C = 0$$

$$A\Delta^2 = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\Delta^2}$$

$$2B = -4A \Rightarrow B = -\frac{2}{\Delta^2}$$

$$C = -4\Delta A - B\Delta = -\frac{4}{\Delta} + \frac{2}{\Delta} = -\frac{2}{\Delta}$$

»A člen«:

$$-\frac{1}{\Delta^2}\int \frac{dx}{x} = -\frac{1}{\Delta^2}\ln x \Rightarrow \frac{1}{\left(c_{B0} - 2c_{A0}\right)^2}\ln\frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{1}{\left(2c_{A0} - c_{B0}\right)^2}\ln\frac{c_{A0}}{c_A}$$

»B člen«:

$$\frac{2}{\Delta^2}\int \frac{dx}{\Delta + 2x} = \frac{1}{\Delta^2}\ln\left(\Delta + 2x\right) \Rightarrow \frac{1}{\left(c_{B0} - 2c_{A0}\right)^2}\ln\frac{c_{B0} - 2c_{A0} + 2c_A}{c_{B0}} = \frac{1}{\left(c_{B0} - 2c_{A0}\right)^2}\ln\frac{c_B}{c_{B0}} =$$

$$= \frac{1}{\left(2c_{A0} - c_{B0}\right)^2}\ln\frac{c_B}{c_{B0}}$$

»C člen«:

$$\frac{2}{\Delta}\int\frac{dx}{(\Delta+2x)^2}=-\frac{1}{\Delta}\frac{1}{\Delta+2x}\Rightarrow-\frac{1}{(c_{B0}-2c_{A0})}\frac{1}{(c_{B0}-2c_{A0}+2c_A)}+\frac{1}{(c_{B0}-2c_{A0})}\frac{1}{c_{B0}}=$$
$$=\frac{1}{2c_{A0}-c_{B0}}\frac{1}{c_B}-\frac{1}{2c_{A0}-c_{B0}}\frac{1}{c_{B0}}=\frac{1}{2c_{A0}-c_{B0}}\frac{(c_{B0}-c_B)}{c_{B0}c_B}$$

Sledi:

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A}\frac{dc_A}{c_A(\Delta+2c_A)^2}=\frac{1}{(2c_{A0}-c_{B0})^2}\ln\frac{c_{A0}c_B}{c_{B0}c_A}+\frac{c_{B0}-c_B}{(2c_{A0}-c_{B0})c_{B0}c_B}=kt$$

Naloga # 42

Za irreverzibilno reakcijo:

$A + B + D \rightarrow R$ n=3, V=konst. ($c_{A0} \neq c_{B0} \neq c_{D0}$)

določite integralno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B c_D = kc_A\left(c_{B0} - \left(c_{A0} - c_A\right)\right)\left(c_{D0} - \left(c_{A0} - c_A\right)\right) =$$
$$= kc_A\left(c_{B0} - c_{A0} + c_A\right)\left(c_{D0} - c_{A0} + c_A\right) = kc_A\left(\Delta^0_{BA} + c_A\right)\left(\Delta^0_{DA} + c_A\right)$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A\left(\Delta^0_{BA} + c_A\right)\left(\Delta^0_{DA} + c_A\right)} = k\int_0^t dt = kt$$

$$\Delta 1 = c_{B0} - c_{A0} = \Delta^0_{BA}$$
$$\Delta 2 = c_{D0} - c_{A0} = \Delta^0_{DA}$$
$$\Delta 2 - \Delta 1 = c_{D0} - c_{B0} = \Delta^0_{DB}$$

$$\frac{1}{x(\Delta 1 + x)(\Delta 2 + x)} = \frac{A}{x} + \frac{B}{\Delta 1 + x} + \frac{C}{\Delta 2 + x}$$

$$1 = A(\Delta 1 + x)(\Delta 2 + x) + Bx(\Delta 2 + x) + Cx(\Delta 1 + x)$$
$$1 = A\left(\Delta 1\Delta 2 + \Delta 1x + \Delta 2x + x^2\right) + B\left(\Delta 2x + x^2\right) + C\left(\Delta 1x + x^2\right)$$
$$A + B + C = 0 \Rightarrow C = -A - B$$
$$(\Delta 1 + \Delta 2)A + \Delta 2B + \Delta 1C = 0$$
$$A\Delta 1\Delta 2 = 1 \Rightarrow A = -\frac{1}{\Delta 1\Delta 2}$$
$$(\Delta 1 + \Delta 2)A + \Delta 2B + \Delta 1(-A - B) = 0$$
$$B(\Delta 2 - \Delta 1) = (\Delta 1 - \Delta 1 - \Delta 2)A$$
$$B = -\frac{\Delta 2A}{\Delta 2 - \Delta 1} = -\frac{\Delta 2}{(\Delta 2 - \Delta 1)\Delta 1\Delta 2} = -\frac{1}{\Delta 1(\Delta 2 - \Delta 1)}$$
$$C = -\frac{1}{\Delta 1\Delta 2} + \frac{\Delta 2}{(\Delta 2 - \Delta 1)\Delta 1\Delta 2} = \frac{-\Delta 2 + \Delta 1 + \Delta 2}{(\Delta 2 - \Delta 1)\Delta 1\Delta 2} = \frac{1}{\Delta 2(\Delta 2 - \Delta 1)}$$

»A člen«:

$$-\int \frac{dx}{\Delta 1\Delta 2x} = -\frac{1}{\Delta 1\Delta 2}\ln x \Rightarrow \frac{1}{\Delta^0_{BA}\Delta^0_{DA}}\ln\frac{c_{A0}}{c_A}$$

»B člen«:

$$\int \frac{dx}{\Delta 1(\Delta 2-\Delta 1)(\Delta 1+x)} = \frac{1}{\Delta 1(\Delta 2-\Delta 1)} \ln(\Delta 1+x) \Rightarrow \frac{1}{\Delta^0_{BA}\Delta^0_{DB}} \ln \frac{c_{B0}-c_{A0}+c_A}{c_{B0}}$$

»C člen«:

$$-\int \frac{dx}{\Delta 2(\Delta 2-\Delta 1)(\Delta 2+x)} = -\frac{1}{\Delta 2(\Delta 2-\Delta 1)} \ln(\Delta 2+x) \Rightarrow -\frac{1}{\Delta^0_{DA}\Delta^0_{DB}} \ln \frac{c_{D0}-c_{A0}+c_A}{c_{D0}} =$$

$$= \frac{1}{\Delta^0_{DA}\Delta^0_{DB}} \ln \frac{c_{D0}}{c_{D0}-c_{A0}+c_A}$$

Sledi:

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A\left(\Delta^0_{BA}+c_A\right)\left(\Delta^0_{DA}+c_A\right)} = \frac{1}{\Delta^0_{BA}\Delta^0_{DA}} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} + \frac{1}{\Delta^0_{BA}\Delta^0_{DB}} \ln \frac{c_B}{c_{B0}} + \frac{1}{\Delta^0_{DA}\Delta^0_{DB}} \ln \frac{c_{D0}}{c_D} = kt$$

Naloga # 43

Pri izvajanju neke reakcije v sistemu s konstantnim volumnom so bili izmerjeni naslednji podatki:

t, min	c_A, g/L	$10^3 \cdot k$, $(L/g)^{1/2}/min$
0	16.0	
10	13.2	5.05
20	11.1	5.02
35	8.8	4.98
50	7.1	5.01

Pokažite, da je celokupni red reakcije enak n=1.5.

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$$

$$\frac{1}{n-1}\left(c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n}\right) = kt$$

Za n=1.5:

$$k = \frac{1}{(1.5-1)t}\left(c_A^{1-1.5} - c_{A0}^{1-1.5}\right) = \frac{2}{t}\left(c_A^{-0.5} - 16^{-0.5}\right)$$

Izračunane vrednosti konstante reakcijske hitrosti so za različne čase podane v gornji tabeli. Vrednosti k so približno enake, zato je predpostavka, da je celokupni red reakcije n=1.5, pravilna.

Naloga # 44

Za irreverzibilno reakcijo:

$A \rightarrow R$ n=N ($n \neq 1$), V=konst.

določite integralno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^n} = k\int_0^t dt$$

$$-\frac{1}{1-n}\left(c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n}\right) = kt$$

oziroma

$$\frac{1}{n-1}\left(c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n}\right) = kt$$

Naloga # 45

Na osnovi podatkov, podanih v spodnji tabeli:

t, min	c_A, mol/L	$10^3 \cdot r_B$, mol/(L min)	$\ln(c_A)$, mol/L	$\ln(-r_A)$, mol/(L min)
0	0.3335	16.88	-1.0981	-4.0816
8	0.2255	9.465	-1.4894	-4.6602
15.6	0.1632	6.000	-1.8128	-5.1160
30	0.1053	2.972	-2.2509	-5.8185
47	0.0678	1.544	-2.6912	-6.4734
57	0.0553	1.114	-2.8950	-6.7998
63	0.0482	0.931	-3.0324	-6.9793

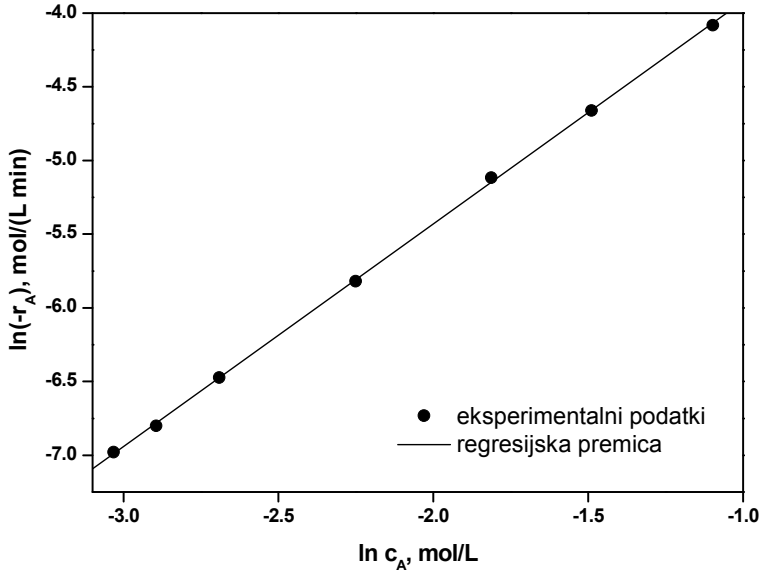
določite red reakcije $A \rightarrow B$ in konstanto reakcijske hitrosti. Volumen sistema je konstanten.

Rešitev:

$$\left(-r_A\right) = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$$

$$\ln\left(-r_A\right) = \ln k + n \ln c_A$$

Vrednosti k in n določimo iz diagrama $\ln\left(-r_A\right)$ *vs.* $\ln c_A$:



Sledi:

$$\ln\left(-r_A\right) = -2.409 + 1.510 \ln c_A$$

Hitrostna enačba: $\left(-r_A\right) = 0.090\, c_A^{1.510}$ $\qquad k = 0.090 \dfrac{L^{0.510}}{mol^{0.510}\ min}$

Naloga # 46

Za reakcijo $A \rightarrow$ produkti so bili pri V=konst. izmerjeni naslednji kinetični podatki:

c_A, mol/L	$(-r_A)$, mol/(L min)	$\ln(c_A)$, mol/L	$\ln(-r_A)$, mol/(L min)
1.5	28.0	0.4055	3.3322
1.3	20.0	0.2624	2.9957
1.1	12.8	0.0953	2.5495
0.9	7.7	-0.1054	2.0412
0.7	4.1	-0.3567	1.4110
0.5	1.8	-0.6932	0.5878
0.3	0.5	-1.2040	-0.6931

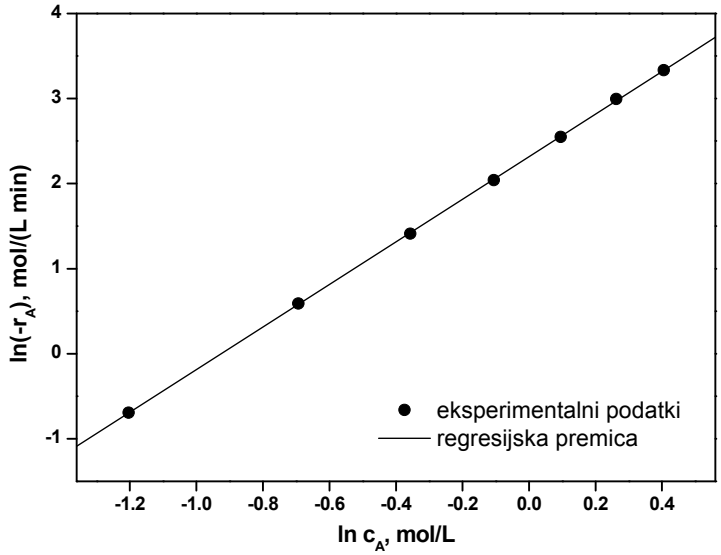
Določite red reakcije in vrednost konstante reakcijske hitrosti!

Rešitev:

$$\left(-r_A\right) = kc_A^n$$

$$\ln\left(-r_A\right) = \ln k + n \ln c_A$$

Vrednosti k in n določimo iz diagrama $\ln\left(-r_A\right)$ *vs.* $\ln c_A$:



Sledi:

$$\ln\left(-r_A\right) = 2.317 + 2.505 \ln c_A$$

Hitrostna enačba:

$$\left(-r_A\right) = 10.145\, c_A^{2.505} \qquad k = 10.145 \frac{L^{1.505}}{mol^{1.505}\ min}$$

Naloga # 47

V šaržnem reaktorju, v katerem začetna koncentracija reaktanta A znaša $c_{A0} = 1\,\text{mol/L}$, v času t=8 minut dosežemo 80 %-no konverzijo ($x_A = 0.80$), medtem ko le-ta v času t=18 minut znaša 90 % ($x_A = 0.90$). S pomočjo splošnega zapisa za hitrost kemijske reakcije določite red reakcije in vrednost konstante reakcijske hitrosti!

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^n} = k\int_0^t dt$$

$$-\frac{1}{1-n}\left(c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n}\right) = kt \text{ oziroma } \frac{1}{n-1}\left(c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n}\right) = kt \qquad (n \neq 1)$$

$$0.2^{1-n} - 1 = (n-1)\times k \times 8$$
$$0.1^{1-n} - 1 = (n-1)\times k \times 18$$

$$\frac{0.2^{1-n} - 1}{0.1^{1-n} - 1} = \frac{8}{18} = 0.44$$

Enačbo rešimo s poskušanjem:

n=0: ne pride v poštev, ker konverzija reaktanta A ne narašča proporcionalno s časom

n=1: računsko ni možno

n=2: $\frac{0.2^{-1} - 1}{0.1^{-1} - 1} = \frac{5-1}{10-1} = \frac{4}{9} = 0.44$

Sledi: Reakcija je drugega reda.

$$k = \frac{\left(0.2^{-1} - 1\right)\text{L}}{8\,\text{min}\times\text{mol}} = 0.5\,\frac{\text{L}}{\text{mol min}}$$

Odtod: $\left(-r_A\right) = -\frac{dc_A}{dt} = 0.5\,c_A^2$

Naloga # 48

Za vzporedni irreverzibilni reakciji prvega reda (V=konst.):

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$A \xrightarrow{k_2} D$$

t=0: $c_A=c_{A0}$, $c_B=c_{B0}$, $c_D=c_{D0}$

določite integralno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A + k_2 c_A = (k_1 + k_2) c_A$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = (k_1 + k_2) \int_0^t dt$$

$$-\ln \frac{c_A}{c_{A0}} = (k_1 + k_2) t$$

oziroma

$$\ln \frac{c_{A0}}{c_A} = (k_1 + k_2) t$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A \qquad \int_{c_{B0}}^{c_B} dc_B = k_1 \int_0^t c_A dt \qquad c_B - c_{B0} = k_1 \int_0^t c_A dt$$

$$\frac{dc_D}{dt} = k_2 c_A \qquad \int_{c_{D0}}^{c_D} dc_D = k_2 \int_0^t c_A dt \qquad c_D - c_{D0} = k_2 \int_0^t c_A dt$$

Odtod sledi: $\frac{c_B - c_{B0}}{c_D - c_{D0}} = \frac{k_1}{k_2}$

Naloga # 49

Za vzporedni irreverzibilni reakciji prvega reda (V=konst.):

$$A \xrightarrow{k_1} D$$

$$B \xrightarrow{k_2} D$$

t=0: $c_A=c_{A0}$, $c_B=c_{B0}$, $c_{D0}=0$

določite integralno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \qquad -\frac{dc_B}{dt} = k_2 c_B$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = k_1 \int_0^t dt \qquad -\int_{c_{B0}}^{c_B} \frac{dc_B}{c_B} = k_2 \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{c_{A0}}{c_A} = k_1 t \qquad \ln \frac{c_{B0}}{c_B} = k_2 t$$

$$c_A = c_{A0} \exp^{-k_1 t} \qquad c_B = c_{B0} \exp^{-k_2 t}$$

Pri času t=∞ (popolna pretvorba reaktantov A in B) velja: $c_D = c_{A0} + c_{B0}$

Odtod lahko za poljubni čas reakcije, t, zapišemo:

$$c_D = c_{A0} + c_{B0} - c_{A0} \exp^{-k_1 t} - c_{B0} \exp^{-k_2 t}$$

Tretji in četrti člen na desni strani gornje enačbe predstavljata trenutni koncentraciji komponent A in B.

Naloga # 50

Pri vodenju irreverzibilnih vzporednih reakcij prvega reda v šaržnem reaktorju (V=konst.)

$$A \xrightarrow{k_1} R$$

$$A \xrightarrow{k_2} S$$

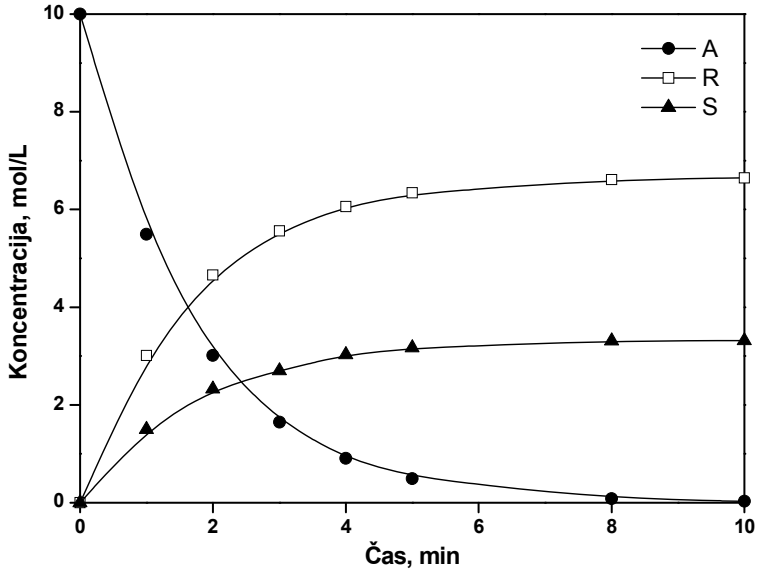
so bili pridobljeni naslednji kinetični podatki:

t, min	c_A, mol/L	c_R, mol/L	c_S, mol/L	$\ln \frac{c_{A0}}{c_A}$
0	10	0	0	0
1	5.49	3.01	1.50	0.60
2	3.01	4.66	2.33	1.20
3	1.65	5.56	2.70	1.80
4	0.91	6.06	3.03	2.40
5	0.49	6.34	3.17	3.02
8	0.08	6.61	3.31	4.83
10	0.03	6.65	3.32	5.81

Določite vrednosti konstant reakcijske hitrosti k_1 in k_2!

Rešitev:

V spodnjem diagramu vidimo, da je bila v času t=10 min dosežena popolna pretvorba reaktanta A v produkta R in S. Na osnovi koncentracijskih krivulj za produkta R in S lahko zaključimo, da je $k_1 > k_2$.



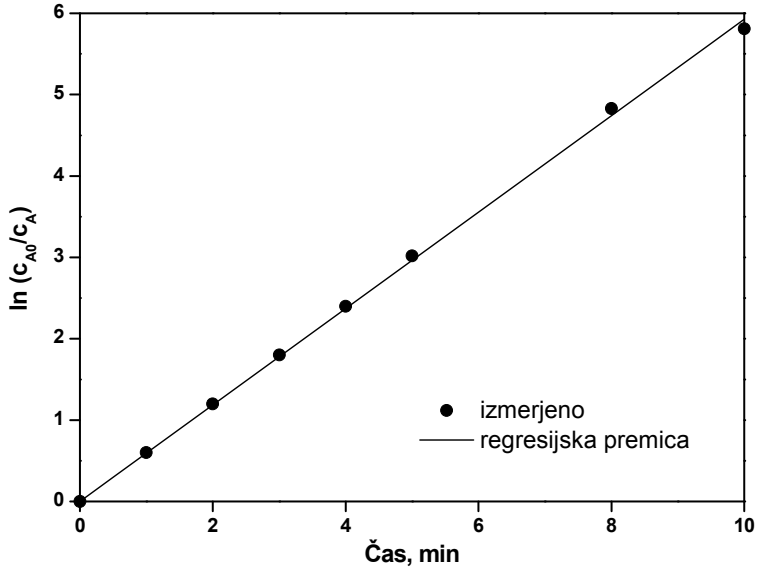
Konstanti reakcijskih hitrosti k_1 in k_2 določimo s pomočjo naslednjih zvez:

$$\ln\frac{c_{A0}}{c_A} = (k_1 + k_2)t$$

in

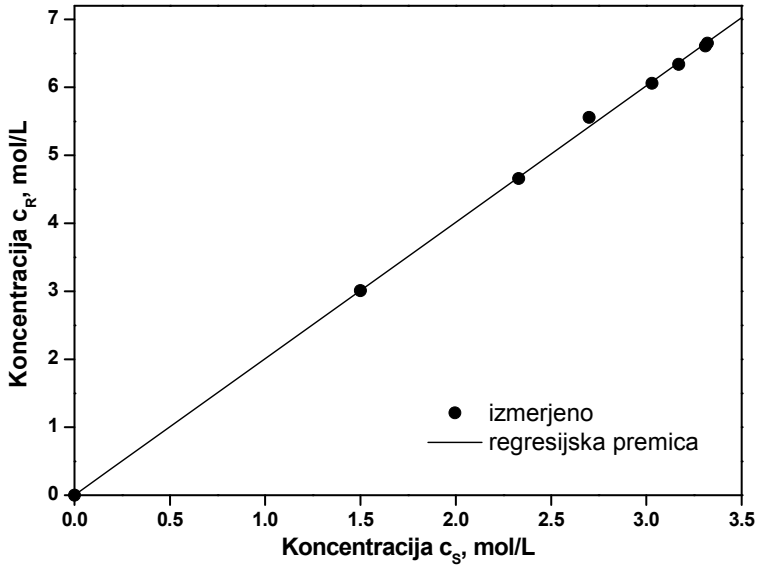
$$\frac{c_R - c_{R0}}{c_S - c_{S0}} = \frac{k_1}{k_2}$$

Iz naklona premice v diagramu $\ln(c_{A0}/c_A)$ *vs.* t:



določimo vsoto konstant reakcijskih hitrosti: $k_1 + k_2 = 0.59\,\mathrm{min}^{-1}$.

Iz naklona premice v diagramu c_R *vs.* c_S:



določimo kvocient k_1/k_2, ki znaša: $\frac{k_1}{k_2} = 2.01$.

$k_1 = 2.01\, k_2$

$3.01\, k_2 = 0.59\, \text{min}^{-1} \Rightarrow k_2 \cong 0.20\, \text{min}^{-1}$

Sledi:

$k_1 \cong 0.40\, \text{min}^{-1}$

Naloga # 51

Za zaporedni irreverzibilni reakciji prvega reda (V=konst.):

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$$

t=0: $c_A=c_{A0}$, $c_B=0$, $c_{D0}=0$

določite integralno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = k_1 \int_0^t dt$$

$$-\ln \frac{c_A}{c_{A0}} = k_1 t$$

$$c_A = c_{A0} e^{-k_1 t}$$

$$r_B = \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B$$

$$\frac{dc_B}{dt} + k_2 c_B = k_1 c_A = k_1 c_{A0} e^{-k_1 t}$$ (linearna diferencialna enačba prvega reda)

$$\frac{dc_B}{dt} + k_2 c_B = 0$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -k_2 c_B$$

$$c_B = C(t) e^{-k_2 t}$$

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{dC(t)}{dt} e^{-k_2 t} - C(t) k_2 e^{-k_2 t}$$

$$\frac{dC(t)}{dt} e^{-k_2 t} - C(t) k_2 e^{-k_2 t} + k_2 C(t) e^{-k_2 t} = k_1 c_{A0} e^{-k_1 t}$$

$$dC(t) = k_1 c_{A0} e^{-(k_1 - k_2)t} dt$$

$$C(t) = \frac{k_1 c_{A0} e^{-(k_1 - k_2)t}}{k_2 - k_1} + C'$$

$$c_B = \frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + C' e^{-k_2 t}$$

$$0 = \frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} + C' \Rightarrow C' = \frac{k_1 c_{A0}}{k_1 - k_2}$$

$$c_B = \frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 c_{A0}}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t}$$

$$c_B = \frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} \left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right]$$

Velja: $c_A + c_B + c_D = c_{A0}$

Odtod:

$$c_D = c_{A0} - c_A - c_B = c_{A0} \left[1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \right]$$

$$c_D = c_{A0} \left[1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right]$$

Naloga # 52

Določite čas t_{max} in maksimalno koncentracijo vmesnega produkta $c_{B,max}$ v reakcijski shemi zaporednih irreverzibilnih reakcij prvega reda (V=konst.):

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D,$$

Reakcijo vodimo v šaržnem reaktorju. Pogoji ob t=0 so naslednji: $c_A=c_{A0}$, $c_B=0$, $c_{D0}=0$.

Rešitev:

Koncentracijo vmesnega produkta v poljubnem času podaja naslednja enačba:

$$c_B = \frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1}\left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right]$$

$$\frac{d\left(c_B / c_{A0}\right)}{dt} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left[-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}\right] = 0$$

$$k_1 e^{-k_1 t} = k_2 e^{-k_2 t}$$

$$\ln k_1 - k_1 t = \ln k_2 - k_2 t$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \ln \frac{k_1}{k_2} = (k_1 - k_2)t \Rightarrow t_{max} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

$$\frac{c_{B,max}}{c_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left[e^{-k_1 \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}} - e^{-k_2 \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}}\right] = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left[\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1}} - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_2}{k_2 - k_1}}\right] =$$

$$= \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left[\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1}}\left(1 - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_1 - k_2}{k_2 - k_1}}\right)\right] = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1}}\left(1 - \frac{k_1}{k_2}\right) =$$

$$= \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1}}\left(\frac{k_2 - k_1}{k_2}\right) = \frac{k_1}{k_2}\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1} + 1} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_1 + k_2 - k_1}{k_2 - k_1}}$$

$$\frac{c_{B,max}}{c_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

Naloga # 53

Za zaporedno irreverzibilno reakcijo prvega reda (V=konst.):

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$$

za katero velja: $c_{A0} = 10\,\text{mol/L}, k_1 = 0.4\,\text{min}^{-1}, k_2 = 0.2\,\text{min}^{-1}$,

izračunajte koncentracije komponent v odvisnosti od časa in rezultate predstavite v grafični obliki.

Rešitev:

$$c_A = c_{A0} e^{-k_1 t}$$

$$c_B = \frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1}\left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right]$$

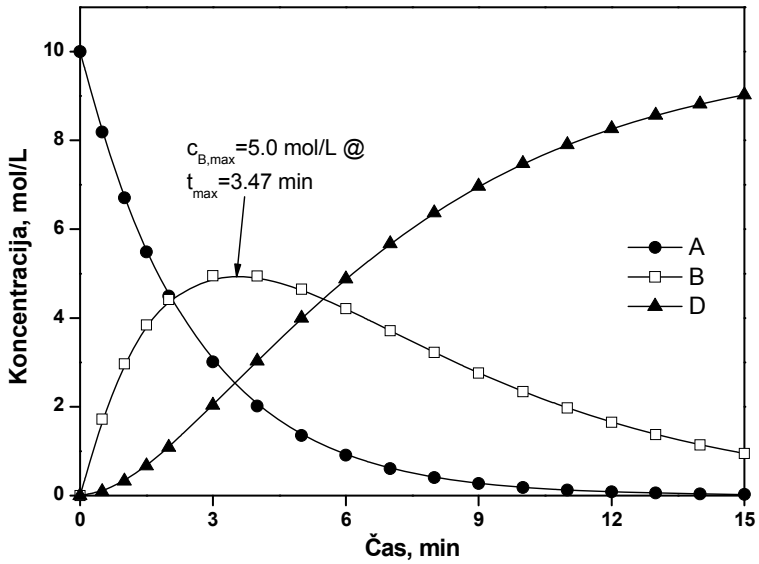
$$c_D = c_{A0}\left[1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2}\right]$$

t, min	c_A, mol/L	c_B, mol/L	c_D, mol/L
0	10	0	0
0.5	8.19	1.72	0.09
1	6.70	2.97	0.33
1.5	5.49	3.84	0.67
2	4.49	4.42	1.09
3	3.01	4.95	2.04
4	2.02	4.95	3.03
5	1.35	4.65	4.00
6	0.91	4.21	4.88
7	0.61	3.72	5.68
8	0.41	3.22	6.37
9	0.27	2.76	6.97
10	0.18	2.34	7.48
11	0.12	1.97	7.91
12	0.08	1.65	8.27
13	0.06	1.38	8.57
14	0.04	1.14	8.82
15	0.02	0.95	9.03

$$c_{B,max} = c_{A0}\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} = 10\,\text{mol/L} \times 2^{\frac{0.2}{0.2\text{-}0.4}} = 5.0\,\text{mol/L}$$

Največja koncentracija vmesnega produkta B se pojavi ob času:

$$t_{max} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2} = \frac{\ln \frac{0.4}{0.2}}{0.2} \min = 3.47 \min$$



Naloga # 54

Za ravnotežno reakcijo prvega reda (V=konst.):

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

t=0: $c_A=c_{A0}$, $c_B=0$

določite integralno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B = k_1 c_A - k_2 (c_{A0} - c_A) = (k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A0}$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{(k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A0}} = \int_0^t dt$$

$$-\ln\left[(k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A0}\right]\Big|_{c_{A0}}^{c_A} = (k_1 + k_2) t$$

$$\ln \frac{k_1 c_{A0} + k_2 c_{A0} - k_2 c_{A0}}{(k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A0}} = \ln \frac{k_1 c_{A0}}{(k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A0}} = (k_1 + k_2) t$$

V ravnotežju: $-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = 0 \Rightarrow k_1 c_A = k_2 c_B = k_2 (c_{A0} - c_A)$

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{A0} - c_{AR}}{c_{AR}}$$

Odtod:

$$\ln \frac{k_1 c_{A0}}{(k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A0}} = \ln \frac{\frac{k_1}{k_2} c_{A0}}{\left(\frac{k_1}{k_2} + 1\right) c_A - c_{A0}} = \ln \frac{(c_{A0} - c_{AR}) c_{A0}}{c_{AR}\left(\frac{c_{A0}}{c_{AR}} c_A - c_{A0}\right)} = \ln \frac{c_{A0} - c_{AR}}{c_{AR}\left(\frac{c_A}{c_{AR}} - 1\right)} =$$

$$= \ln \frac{c_{A0} - c_{AR}}{c_A - c_{AR}} = (k_1 + k_2) t$$

Naloga # 55

Ravnotežno reakcijo prvega reda:

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

izvajamo v kapljevinasti fazi.

Začetni pogoji (t=0): $c_{A0} = 0.5\,\text{mol/L}, c_{R0} = 0.$

Po osmih minutah konverzija reaktanta A znaša x_A=0.33, medtem ko znaša ravnotežna konverzija x_{AR}=0.667. Izračunajte vrednosti konstant reakcijske hitrosti!

Rešitev:

$$\ln\frac{c_{A0}-c_{AR}}{c_A-c_{AR}} = (k_1+k_2)t$$

$$(k_1+k_2) = \frac{1}{t}\ln\frac{c_{A0}-c_{AR}}{c_A-c_{AR}} = \frac{1}{8\,\text{min}}\ln\frac{0.5-(1-0.667)\times 0.5}{(1-0.33)\times 0.5-(1-0.667)\times 0.5} = \frac{1}{8\,\text{min}}\ln\frac{0.667}{0.667-0.33}$$

$$(k_1+k_2) = 0.085\,\text{min}^{-1}$$

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{A0}-c_{AR}}{c_{AR}} = \frac{0.5-(1-0.667)\times 0.5}{(1-0.667)\times 0.5} = \frac{0.667}{1-0.667} = 2.00$$

Sledi:

$$3k_2 = 0.085\,\text{min}^{-1} \Rightarrow k_2 = 0.028\,\text{min}^{-1}$$

$$k_1 = (0.085-0.028)\,\text{min}^{-1} = 0.057\,\text{min}^{-1}$$

Naloga # 56

Pri preučevanju ravnotežne reakcije prvega reda (V=konst.):

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

so bili izmerjeni naslednji podatki:

t, min	c_A, mol/L	k_1, min^{-1}
0	0.800	
0.5	0.670	0.749
1	0.600	0.752
1.5	0.563	0.749
2	0.543	0.750
3	0.527	0.738
4	0.522	0.741
5	0.520	
10	0.520	

Začetni koncentraciji komponent A in B znašata c_{A0}=0.8 mol/L in c_{B0}=0.5 mol/L. Določite vrednosti konstant reakcijske hitrosti.

Rešitev:

Iz gornje tabele je razvidno, da znaša c_{AR}=0.52 mol/L. Odtod:

$$c_{BR} = c_{B0} + c_{A0} - c_{AR} = (0.5 + 0.8 - 0.52)\,\text{mol/L} = 0.78\,\text{mol/L}$$

$$K_c = \frac{c_{BR}}{c_{AR}} = \frac{0.78\,\text{mol/L}}{0.52\,\text{mol/L}} = 1.5$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B = k_1 c_A - k_2 (c_{B0} + c_{A0} - c_A) = k_1 \left[c_A - \frac{(c_{B0} + c_{A0} - c_A)}{K_c} \right] =$$

$$= k_1 \left[c_A - \frac{(1.3 - c_A)}{1.5} \right] = k_1 (1.667 c_A - 0.867)$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \int_{c_A}^{0.8} \frac{dc_A}{1.667 c_A - 0.867} = \frac{1}{1.667 t} \ln \frac{0.4667}{1.667 c_A - 0.867}$$

Izračunane vrednosti konstante reakcijske hitrosti k_1 so podane v tabeli. Njena povprečna vrednost znaša: k_1=0.747 min^{-1}.

Odtod: $k_2 = \frac{k_1}{K_c} = \frac{0.747}{1.5}\,\text{min}^{-1} = 0.498\,\text{min}^{-1}$

Naloga # 57

Hitrostno enačbo neke reakcije, preučevane v sistemu s konstantnim volumnom, lahko zapišemo z naslednjim izrazom:

$$\left(-r_A\right) = -\frac{dc_A}{dt} = k\left[c_A^2 - \frac{\left(2.2 - c_A\right)^2}{K_c}\right]$$

Pri začetni koncentraciji $c_{A0} = 1.5\,\text{mol/L}$ znaša začetna hitrost reakcije $\left(-r_A\right)_0 = 1.076\,\frac{\text{mol}}{\text{L min}}$. Ravnotežna koncentracija reaktanta A znaša $c_{AR} = 0.6798\,\text{mol/L}$. Določite vrednosti K_c in k.

Rešitev:

V ravnotežju: $-\frac{dc_A}{dt} = 0 \Rightarrow c_{AR}^2 = \frac{\left(2.2 - c_{AR}\right)^2}{K_c}$

$$K_c = \left(\frac{2.2 - c_{AR}}{c_{AR}}\right)^2 = \left(\frac{2.2 - 0.6798}{0.6798}\right)^2 = 5.00$$

$$k = \frac{\left(-r_A\right)_0}{c_{A0}^2 - \frac{\left(2.2 - c_{A0}\right)^2}{K_c}} = \frac{1.076\,\text{mol/(L min)}}{\left(1.5^2 - \frac{\left(2.2 - 1.5\right)^2}{5.00}\right)\left(\text{mol/L}\right)^2} = 0.50\,\frac{\text{L}}{\text{mol min}}$$

Naloga # 58

Za elementarno reverzibilno reakcijo $(-r_A)=k_1 p_A^2 - k_2 p_B$ (T=610 K, P=1 bar) izrazite konstanto reakcijske hitrosti v koncentracijskih enotah.

$$k_1 = 10^{-3}\,\frac{\text{mol}}{\text{L bar}^2\,\text{h}},\ K_P = 0.5\,\text{bar}^{-1}$$

Rešitev:

R=8.3144 m^3 Pa/(mol K)

$$R = \frac{8.314\,\text{m}^3\,\text{Pa}}{\text{mol K}}\,\frac{\text{bar}}{101325\,\text{Pa}}\,\frac{1000\,\text{L}}{\text{m}^3} = 0.082\,\text{L bar/(mol K)}$$

Pri 1 baru predpostavimo, da imamo idealen plin, zato sledi:

$$p_A = RTc_A = \left(\frac{0.082\,\text{L bar}}{\text{mol K}}\times 610\,\text{K}\right)c_A = \left(50\,\frac{\text{L bar}}{\text{mol}}\right)\times c_A$$

Pri T=610 K sledi:

$$(-r_A) = k_1(c_A RT)^2 - k_2(c_B RT) = \underbrace{k_1(RT)^2}_{k_1'}c_A^2 - \underbrace{k_2 RT}_{k_2'}c_B$$

kjer je

$$k_1' = \left(10^{-3}\,\frac{\text{mol}}{\text{L bar}^2\,\text{h}}\right)\left(50\,\frac{\text{L bar}}{\text{mol}}\right)^2 = 2.5\,\frac{\text{L}}{\text{mol h}}$$

k_2 izračunamo iz konstante ravnotežja:

$$K_c = \frac{k_1'}{k_2'} = \frac{c_{BR}}{c_{AR}^{\ 2}} = \frac{\frac{p_{AR}}{RT}}{\left(\frac{p_{BR}}{RT}\right)^2} = K_p RT = 0.5\times 50 = 25\,\frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

$$k_2' = \frac{k_1'}{K_c} = \frac{2.5\,\frac{\text{L}}{\text{mol h}}}{25\,\frac{\text{L}}{\text{mol}}} = 0.1\,\text{h}^{-1}$$

$$(-r_A) = \left(2.5\,\frac{\text{L}}{\text{mol h}}\right)c_A^2 - \left(0.1\,\text{h}^{-1}\right)c_B \qquad K_c = 25\,\frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

Naloga # 59

Za reakcijo prvega reda A↔R+S smo izmerili naslednje podatke:

t, min	c_A, mol/L	$\frac{c_{A0}-c_{AR}}{c_A-c_{AR}}$	$\ln\frac{c_{A0}-c_{AR}}{c_A-c_{AR}}$
0	0.18	1	0
36	0.15	1.30	0.26
65	0.12	1.84	0.61
100	0.10	2.57	0.94
160	0.079	4.37	1.47
∞	0.049	-	-

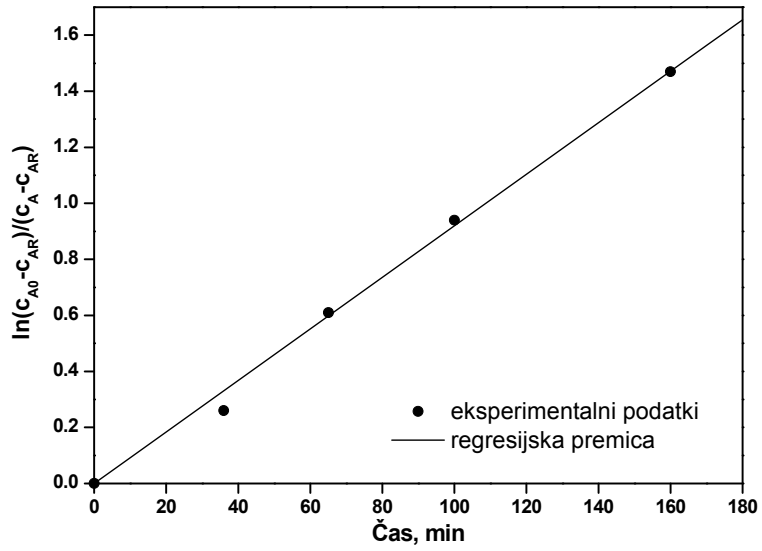
t=0: c_{S0}=55 mol/L, c_{R0}=0 mol/L

Določite red reakcije in konstanto reakcijske hitrosti!

Rešitev:

Iz podatkov lahko ugotovimo, da je po neskončnem času v reaktorju še vedno nekaj reaktanta A nezreagiranga, kar pomeni, da je reakcija reverzibilna. Zato je c_A ob neskončnem času enak ravnotežni koncentraciji (c_{AR}). Predpostavimo, da je koncentracija produkta S konstantna.

$$\ln\frac{c_{A0}-c_{AR}}{c_A-c_{AR}}=\frac{k_1 t}{x_{AR}}$$



Iz diagrama odčitamo $\mathrm{tg}\alpha$ in izračunamo k_1:

$$k_1 = \mathrm{tg}\alpha \times x_{AR} = 0.0093 \times 0.73 = 6.79 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$$

$$M = \frac{c_{R0}}{c_{A0}} = 0$$

Konverzijo izračunamo:

$$x_{AR} = \frac{(c_{A0} - c_{AR})}{c_{A0}} = \frac{0.18 - 0.049}{0.18} = 0.73$$

Ker je reakcija ravnotežna, izračunamo še k_2:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{M + x_{AR}}{1 - x_{AR}} = K_c$$

$$k_2 = k_1 \frac{1 - x_{AR}}{M + x_{AR}} = 6.79 \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1} \frac{(1 - 0.73)}{0.73} = 2.5 \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$$

Naloga # 60

Za irreverzibilno reakcijo:

$A \rightarrow R$ n=N ($n \neq 1$), V=konst.

izpeljite izraz, ki podaja zvezo med razpolovnim časom $t_{1/2}$ in začetno koncentracijo reaktanta.

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^n} = k\int_0^t dt$$

$$-\frac{1}{1-n}\left(c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n}\right) = kt$$

oziroma

$$\frac{1}{n-1}\left(c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n}\right) = kt$$

Ko je $c_A = \frac{c_{A0}}{2}$, velja:

$$kt_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)c_{A0}^{n-1}}$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)kc_{A0}^{n-1}}$$

$$\ln t_{1/2} = k' + (1-n)\ln c_{A0}$$

Naloga # 61

Razpad acetaldehida $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$ je bil preučevan pri T=518^o C. Pri tem so bili izmerjeni naslednji podatki:

P_0, torr	$t_{1/2}$, s
420	385
363	420
290	492
225	572
184	665
121	820
60	1400

Določite red reakcije.

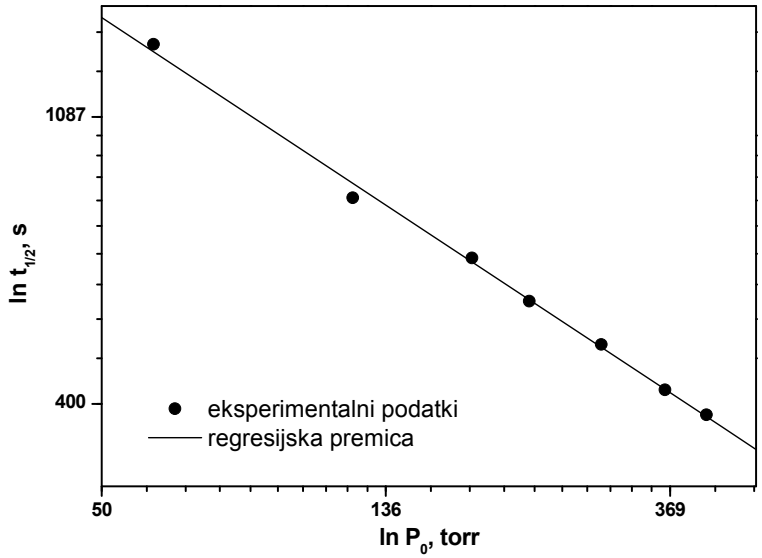
Rešitev:

$$-\frac{dP}{dt} = kP^n \qquad \frac{1}{n-1}\left(P^{1-n} - P_0^{1-n}\right) = kt$$

$$kt_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)P_0^{n-1}}$$

$$\ln t_{1/2} = A - (n-1)\ln P_0$$

Vrednost n določimo s pomočjo diagrama $\ln t_{1/2}$ *vs.* $\ln P_0$.



Sledi: $\ln t_{1/2} = A - (n-1)\ln P_0 = 9.6725 - 0.6950 \ln P_0$. Odtod: n=1.6950.

Naloga # 62

Na podlagi podanih podatkov:

c_{A0}, mol/L	$t_{1/2}$, min
1.5	2.0
3.0	0.5

določite red reakcije in konstanto reakcijske hitrosti.

Rešitev:

$$kt_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)c_{A0}^{n-1}}$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)kc_{A0}^{n-1}}$$

$$t_{1/2}^{a} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)kc_{A0,a}^{n-1}}$$

$$t_{1/2}^{b} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)kc_{A0,b}^{n-1}}$$

$$\frac{t_{1/2}^{a}}{t_{1/2}^{b}} = \left(\frac{c_{A0,b}}{c_{A0,a}}\right)^{n-1}$$

$$\frac{2}{0.5} = \left(\frac{3.0}{1.5}\right)^{n-1}$$

$$4 = 2^{n-1} \Rightarrow n = 3$$

$$k = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)t_{1/2}c_{A0}^{n-1}} = \frac{2^2-1}{2\times 2\,\text{min}\times 1.5^2\,(\text{mol/L})^2} = 0.333\,\frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2\,\text{min}}$$

Naloga # 63

Razpolovni čas $t_{1/2}$ reakcije prvega reda je bil merjen pri različnih reakcijskih temperaturah. Pri tem so bile izmerjene naslednje vrednosti:

T, ^{o} C	$t_{1/2}$, min	1/T, 1/K	$\ln\frac{0.693}{t_{1/2}}$
20	426	0.00341	-6.4212
30	102	0.0033	-4.9917
50	10.1	0.00309	-2.6793
60	2.76	0.0030	-1.3820

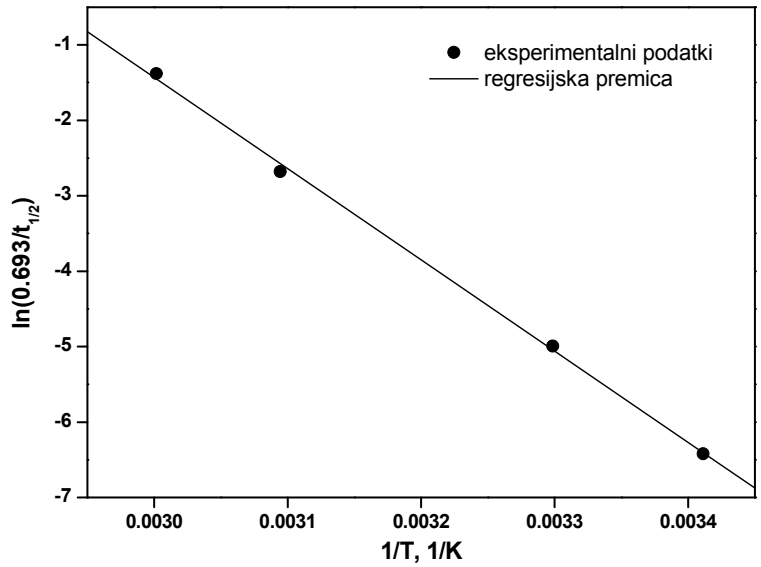
Izračunajte aktivacijsko energijo reakcije.

Rešitev:

$$\ln\frac{c_{A0}}{c_A} = kt \qquad k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$kt_{1/2} = \ln 2 \qquad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \qquad \ln\frac{0.693}{t_{1/2}} = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Aktivacijsko energijo določimo s pomočjo diagrama $\ln\frac{0.693}{t_{1/2}}$ *vs.* 1/T.



Naklon regresijske premice (E_a/R) znaša 13389.99 K. Odtod:

$$E_a = 13389.99\,\mathrm{K} \times 8.3144\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}} = 111330\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}$$

Naloga # 64

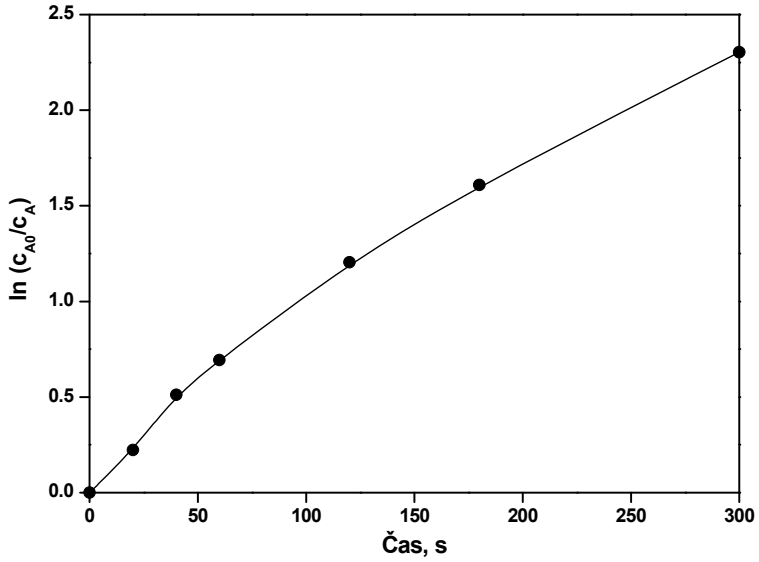
V šaržnem reaktorju izvajamo snovno pretvorbo reaktanta A ($c_{A0} = 10\,\text{mol/L}$) v produkte. Pri tem so bili izmerjeni naslednji podatki:

t, s	c_A, mol/L	$\ln \frac{c_{A0}}{c_A}$	$\frac{1}{c_A}$, L/mol
0	10	0	0.100
20	8	0.223	0.125
40	6	0.511	0.167
60	5	0.693	0.200
120	3	1.204	0.333
180	2	1.609	0.500
300	1	2.303	1.000

Določite hitrostno enačbo preučevane reakcije!

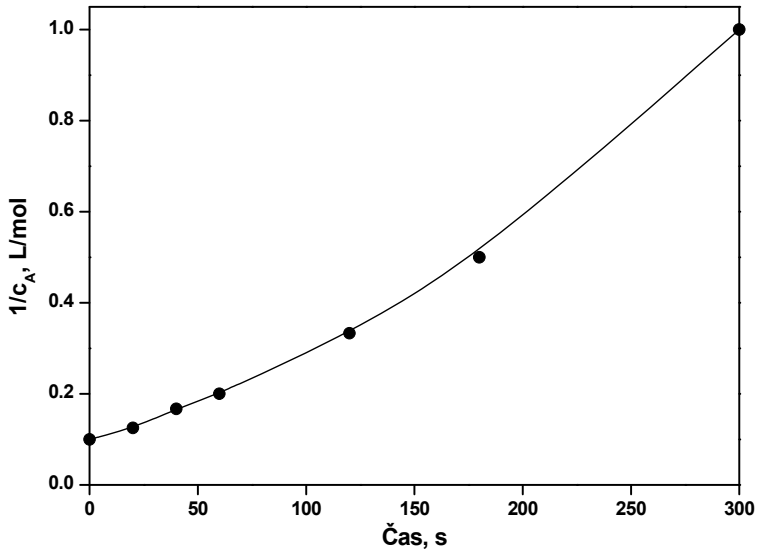
Rešitev:

n=1: $\ln \frac{c_{A0}}{c_A} = kt$



Reakcija ni prvega reda (nelinearna zveza v $\ln (c_{A0}/c_A)$ *vs.* t diagramu).

n=2: $\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = kt$



Reakcija prav tako ni drugega reda (nelinearna zveza v $1/c_A$ *vs.* t diagramu).

n=N: $\frac{1}{n-1}\left(c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n}\right) = kt$

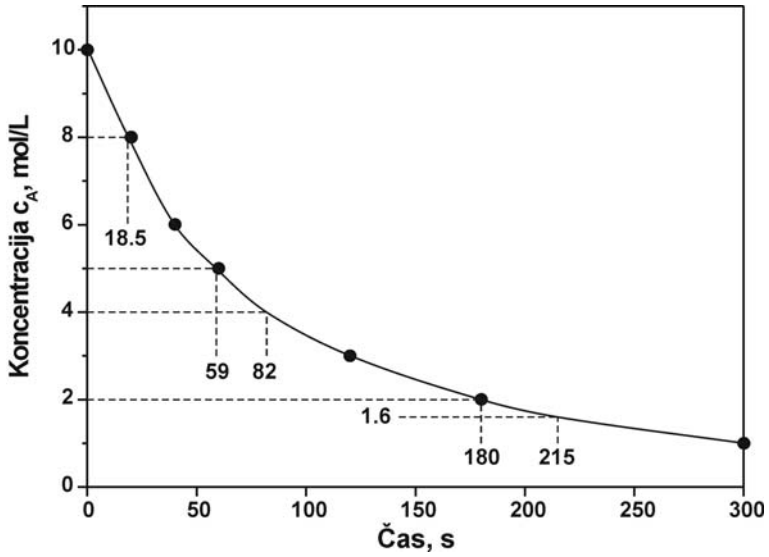
Red reakcije (n) in vrednost konstante reakcijske hitrosti (k) določimo s pomočjo modificirane metode razpolovnih časov.

$$t_F = \frac{\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)^{1-n} - 1}{k(n-1)} c_{A0}^{1-n}$$

Vzemimo, da je $F = \frac{c_A}{c_{A0}} = 0.8$.

Sledi: $t_F = \frac{0.8^{1-n} - 1}{k(n-1)} c_{A0}^{1-n}$ $\qquad\qquad$ $\log t_F = \log\left(\frac{0.8^{1-n} - 1}{k(n-1)}\right) + (1-n)\log c_{A0}$

Iz diagrama c_A *vs.* t:

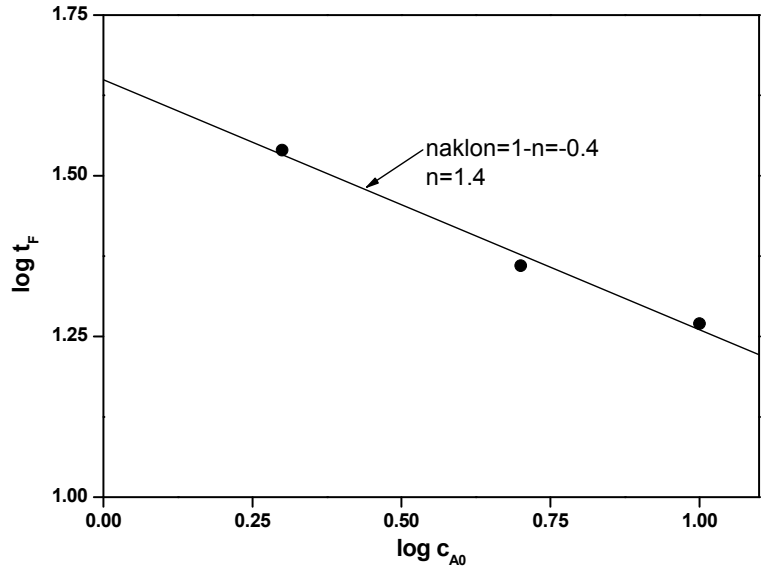


odčitamo t_F vrednosti za nekaj poljubno izbranih (c_{A0} - c_{AF}) koncentracijskih sprememb. Odčitane vrednosti so podane v spodnji tabeli:

c_{A0}, mol/L	c_{AF} (=0.8 c_{A0})	[a]t_F, s	log t_F	log c_{A0}
10	8	0→18.5=18.5	1.27	1.00
5	4	59→82=23	1.36	0.70
2	1.6	180→215=35	1.54	0.30

[a]Vrednosti t_F so odčitane iz c_A *vs.* t diagrama.

Red reakcije določimo iz log t_F *vs.* log c_{A0} diagrama:



Iz gornjega diagrama vidimo, da red reakcije znaša n=1.4.

$$k = \frac{0.8^{1-1.4} - 1}{t_F(1.4-1)} c_{A0}^{1-1.4}$$

Za primer, ko je c_{A0}=10 mol/l in t_F=18.5 s, dobimo:

$$k = \frac{0.8^{1-1.4} - 1}{18.5 \times (1.4 - 1)} 10^{1-1.4} = 0.005 \frac{L^{0.4}}{mol^{0.4}\, s}$$

Končna oblika hitrostne enačbe tako glasi:

$$(-r_A) = 0.005\, c_A^{1.4}$$

Naloga # 65

Za reakcijo A→P hitrostno enačbo izrazimo z naslednjim zapisom:

$$-\frac{dc_A}{dt}=\frac{k_1 c_A}{1+k_2 c_A}$$

izrazite hitrostno enačbo v integralni obliki.

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt}=\frac{k_1 c_A}{1+k_2 c_A}$$

$$\int_{c_{A0}}^{c_A}\frac{1+k_2 c_A}{c_A}dc_A=-k_1\int_0^t dt$$

$$\int_{c_{A0}}^{c_A}\frac{dc_A}{c_A}+k_2\int_{c_{A0}}^{c_A}dc_A=-k_1 t$$

$$\ln\frac{c_A}{c_{A0}}+k_2\left(c_A-c_{A0}\right)=-k_1 t$$

$$\ln\frac{c_{A0}}{c_A}+k_2\left(c_{A0}-c_A\right)=k_1 t$$

$$\frac{1}{c_{A0}-c_A}\ln\frac{c_{A0}}{c_A}+k_2-k_1\frac{t}{c_{A0}-c_A}=0$$

Naloga # 66

Pri proučevanju reakcije menjajočega reda v šaržnem reaktorju (V=konst.) smo izmerili naslednje podatke:

t, min	c_A, mol/L	$\frac{t}{c_{A0}-c_A}$, (L min)/mol	$\frac{1}{c_{A0}-c_A}\ln\frac{c_{A0}}{c_A}$, L/mol
0	20	/	/
5.3	15	1.05	0.0575
10.7	10	1.07	0.0693
16.4	5	1.09	0.0924
20.3	2	1.13	0.127
22.0	1	1.15	0.156
23.2	0.5	1.19	0.188
25.2	0.1	1.27	0.266

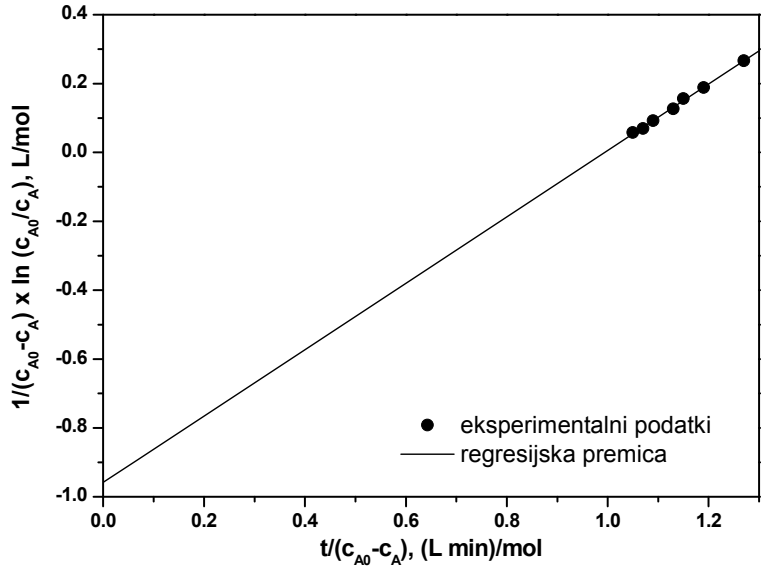
Določite konstanti k_1 in k_2 v hitrostni enačbi.

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt}=\frac{k_1 c_A}{1+k_2 c_A}$$

$$\frac{1}{c_{A0}-c_A}\ln\frac{c_{A0}}{c_A}+k_2-k_1\frac{t}{c_{A0}-c_A}=0$$

Iz podatkov narišemo diagram:



iz katerega odčitamo:

$$k_1 = \mathrm{tg}\alpha = \frac{\Delta \frac{1}{c_{A0} - c_A} \ln \frac{c_{A0}}{c_A}}{\Delta \frac{t}{c_{A0} - c_A}} = \frac{(0.777 - 0.187)\,\mathrm{L/mol}}{(1.8 - 1.18)\,(\mathrm{L\,min})/\mathrm{mol}} = \frac{0.59}{0.62\,\mathrm{min}} = 0.952\,\mathrm{min}^{-1}$$

k_2 odčitamo na y osi, kjer jo seka regresijska premica.

k_2=0.959 L/mol

Naloga # 67

Pri študiju hidrolize sladkorja so bili izmerjeni naslednji podatki:

c_A, mol/L	$100\cdot(-r_A)$, mol/(L min)	$1/c_A$, L/mol	$\frac{1}{100\cdot(-r_A)}$, (L min)/mol
0.333	3.685	3.003	0.2714
0.167	3.52	5.9880	0.2841
0.0833	3.22	12.005	0.3106
0.0416	2.76	24.0385	0.3623
0.0208	2.15	48.0769	0.4651
0.0104	1.485	96.1539	0.6734
0.0052	0.919	192.3077	1.0881

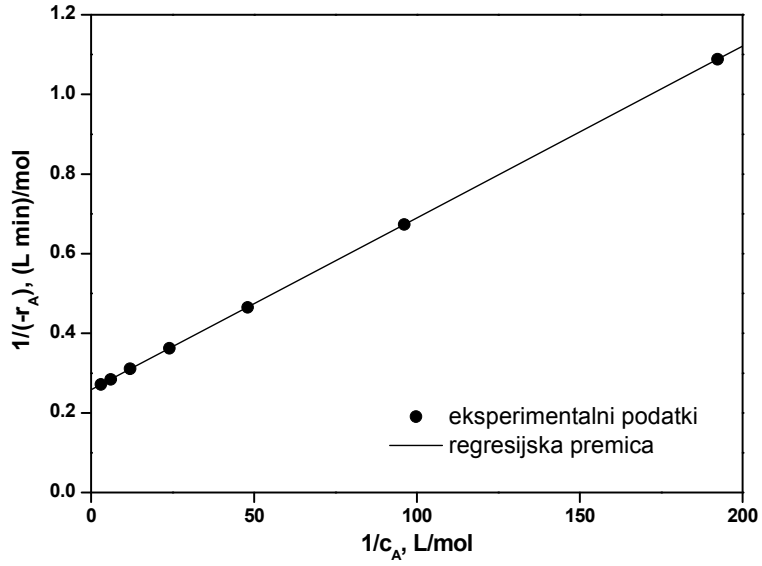
Predpostavimo, da ima hitrostna enačba naslednjo obliko: $(-r_A)=\frac{k_1 c_A}{1+k_2 c_A}$

Določite vrednosti konstant k_1 in k_2.

Rešitev:

$$\frac{1}{(-r_A)}=\frac{1}{k_1 c_A}+\frac{k_2}{k_1}$$

Vrednosti konstant k_1 in k_2 določimo s pomočjo diagrama $1/(-r_A)$ *vs.* $1/c_A$.



Sledi:

$$k_1=\frac{1}{100\times 0.00431\,\text{min}}=2.32\,\text{min}^{-1}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 0.25839 \frac{\text{L min}}{\text{mol}} \Rightarrow k_2 = 100 \times 0.25839 \frac{\text{L min}}{\text{mol}} \times 2.32 \frac{1}{\text{min}} = 59.95 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

Odtod:

$$\left(-r_A\right) = \frac{2.32\, c_A}{1 + 59.95\, c_A}$$

Naloga # 68

Določite vrednosti konstant k_1 in k_2 v hitrostni enačbi:

$$(-r_A) = \frac{k_1 c_A}{1 + k_2 c_A}$$

če so na razpolago naslednji podatki:

c_A, mol/L	$1/(-r_A)$, (L min)/mol
1.5	3.889
0.8	5.833

Rešitev:

$$\frac{1}{(-r_A)} = \frac{1}{k_1 c_A} + \frac{k_2}{k_1}$$

$$5.833 = \frac{1}{0.8\, k_1} + \frac{k_2}{k_1}$$

$$3.889 = \frac{1}{1.5\, k_1} + \frac{k_2}{k_1}$$

$$5.833 - 3.889 = \frac{1}{k_1}\left(\frac{1}{0.8} - \frac{1}{1.5}\right)$$

$$k_1 = \frac{\left(\frac{1}{0.8} - \frac{1}{1.5}\right) \mathrm{L/mol}}{5.833 - 3.889 (\mathrm{L\,min})/\mathrm{mol}} = 0.30\,\mathrm{min}^{-1}$$

$$k_2 = 3.889 \frac{\mathrm{L\,min}}{\mathrm{mol}} \times 0.30 \frac{1}{\mathrm{min}} - \frac{1}{1.5} \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{mol}} = 0.50 \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{mol}}$$

Odtod:

$$(-r_A) = \frac{0.30\, c_A}{1 + 0.50\, c_A}$$

Naloga # 69

Pri encimsko kataliziranem razpadu sečnine so bili izmerjeni naslednji podatki:

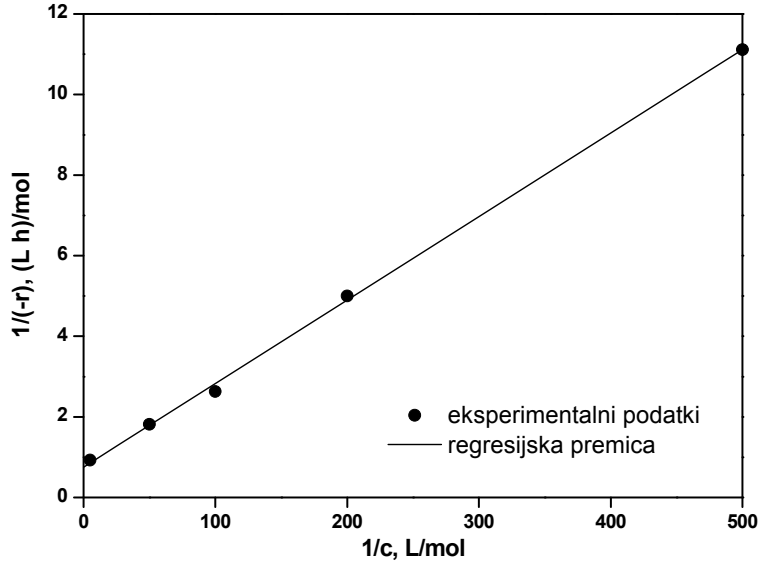
c, mol/L	(-r), mol/(L h)	1/c, L/mol	1/(-r), (L h)/mol
0.20	1.08	5	0.926
0.02	0.55	50	1.818
0.01	0.38	100	2.631
0.005	0.20	200	5.000
0.002	0.09	500	11.111

Določite konstanti k_1 in k_2 v Michaelis-Mentenovi hitrostni enačbi.

Rešitev:

$$\left(-r_A\right)=\frac{k_1 c_A}{1+k_2 c_A} \qquad \frac{1}{\left(-r_A\right)}=\frac{1}{k_1 c_A}+\frac{k_2}{k_1}$$

Vrednosti konstant k_1 in k_2 določimo s pomočjo diagrama $1/(-r_A)$ *vs.* $1/c_A$.



$$k_1=\frac{1}{0.02073\,\mathrm{h}}=48.24\mathrm{h}^{-1}$$

$$\frac{k_2}{k_1}=0.75308\frac{\mathrm{L\,h}}{\mathrm{mol}}\Rightarrow k_2=0.75308\frac{\mathrm{L\,h}}{\mathrm{mol}}\times 48.24\frac{1}{\mathrm{h}}=36.33\frac{\mathrm{L}}{\mathrm{mol}}$$

Odtod: $\left(-r_A\right)=\frac{48.24\,c_A}{1+36.33\,c_A}$

Naloga # 70

Pri preučevanju kinetike encimsko katalizirane hidrolize saharoze so bili izmerjeni naslednji podatki:

t, min	c_A, mol/L	$t/(c_{A0}-c_A)$, (L min)/mol	$\frac{1}{c_{A0}-c_A}\ln\frac{c_{A0}}{c_A}$, L/mol
0	1.00 (=c_{A0})	-	-
1	0.84	6.25	1.0897
2	0.68	6.25	1.2052
3	0.53	6.3830	1.3508
4	0.38	6.4516	1.5606
5	0.27	6.8493	1.7936
6	0.15	7.0588	2.2319
7	0.09	7.6923	2.6461
8	0.04	8.3333	3.3530
9	0.018	9.1650	4.0910
10	0.006	10.0604	5.1469
11	0.0025	11.0276	6.0065

Z integralno analizo kinetičnih podatkov določite vrednosti konstant k in M v Michaelis-Mentenovi (M-M) hitrostni enačbi:

$$\left(-r_A\right)=\frac{k\,c_A}{M+c_A}$$

Rešitev:

$$-\frac{dc_A}{dt}=\frac{k\,c_A}{M+c_A}$$

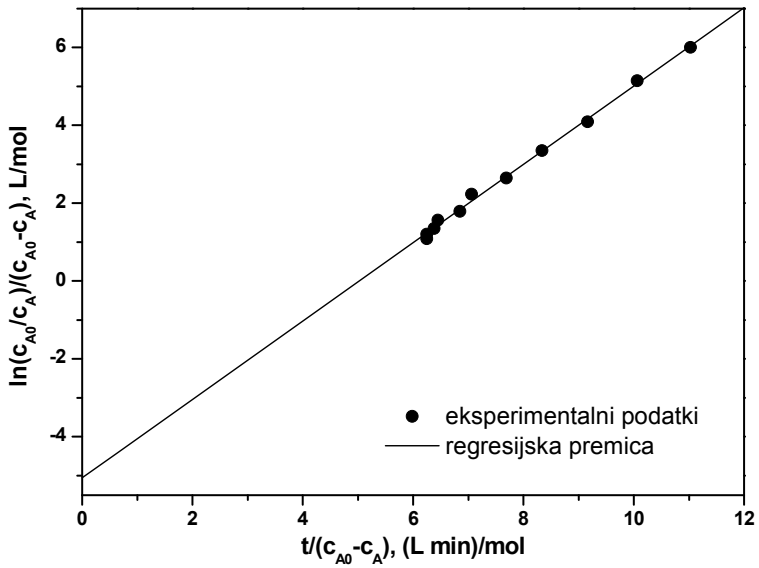
$$\int_{c_{A0}}^{c_A}\frac{M+c_A}{c_A}dc_A=\int_{c_{A0}}^{c_A}\frac{M}{c_A}dc_A+\int_{c_{A0}}^{c_A}dc_A=-k\int_0^t dt$$

$$M\ln\frac{c_A}{c_{A0}}+\left(c_A-c_{A0}\right)=-kt$$

$$M\frac{\ln\frac{c_{A0}}{c_A}}{c_{A0}-c_A}+1=k\frac{t}{c_{A0}-c_A}$$

$$\frac{M}{k}\frac{\ln\frac{c_{A0}}{c_A}}{c_{A0}-c_A}=\frac{t}{c_{A0}-c_A}-\frac{1}{k}$$

Vrednosti konstant M in k določimo s pomočjo diagrama, v katerem na ordinatno os nanašamo vrednosti $\frac{\ln\frac{c_{A0}}{c_A}}{c_{A0}-c_A}$, na abcisno os pa $\frac{t}{c_{A0}-c_A}$.



Sledi:

$$\frac{1}{k} = 5.0552\frac{\text{L min}}{\text{mol}} \Rightarrow k = 0.198\frac{\text{mol}}{\text{L min}}$$

$$\frac{k}{M} = 1.0066\,\text{min}^{-1} \Rightarrow M = \frac{0.198\,\text{mol/(L min)}}{1.0066\,\text{min}^{-1}} = 0.197\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Odtod:

$$(-r_A) = \frac{0.198\,c_A}{0.197 + c_A}$$

Naloga # 71

Saharoza hidrolizira pri sobni temperaturi ob prisotnosti encima saharaze. Začetna koncentracija sladkorja je 1×10^{-3} mol/L, koncentracija encima znaša $E=1\times10^{-5}$. Reakcija poteka po M&M mehanizmu. Zapišite hitrostno enačbo kemijske reakcije!

t, h	$c_A\times10^5$, mol/L	$\frac{dc_A}{dt}\times10^5$, mol/(L h)	$\frac{1}{r_A}$, (L h)/mol	$\frac{1}{c_A}$, L/mol
0	100	/		
1	84	16	6250	1190
2	68	15.5	6450	1470
3	53	15	6670	1886
4	38	13	7690	2631
5	27	11	9090	3703
6	16	9	11110	6250
7	9	6	1667	11110
8	4	3.6	27780	25000
9	1.8	1.7	58820	55560
10	0.6			

Rešitev:

M&M enačba:

$$r_A = r_{A\,max}\frac{c_A}{k_m + c_A}$$

$$\frac{1}{r_A} = \frac{1}{r_{A\,max}}\frac{k_m + c_A}{c_A}$$

$$\frac{1}{r_A} = \frac{k_m}{r_{A\,max}}\frac{1}{c_A} + \frac{1}{r_{A\,max}}$$

Naklon premice odčitamo iz tretjega diagrama:

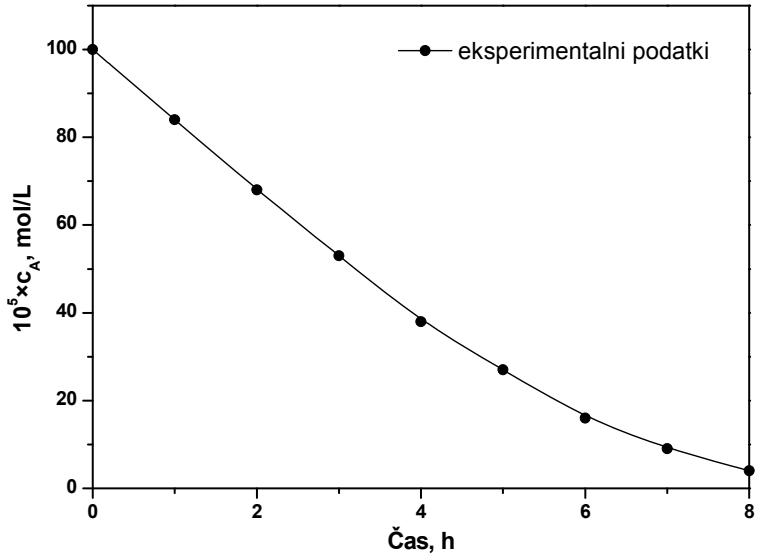
$$\frac{k_m}{r_{A\,max}} = 0.959\,h$$

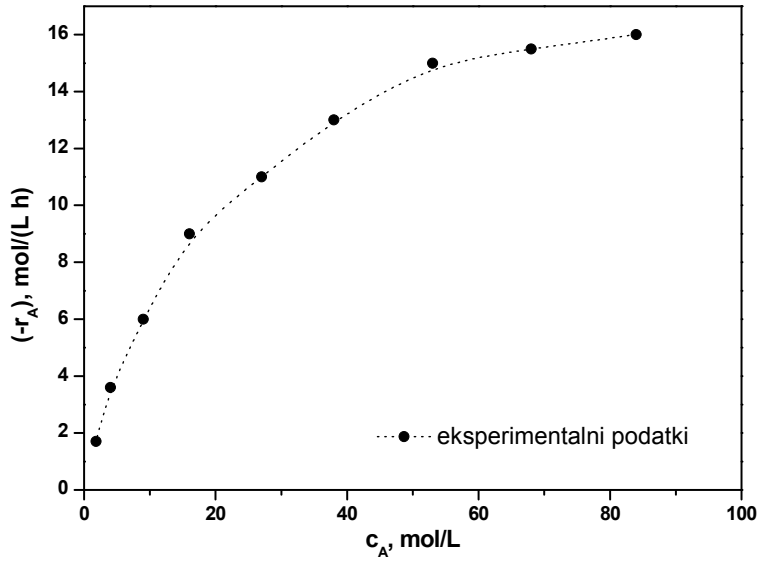
y=0.959 x + n

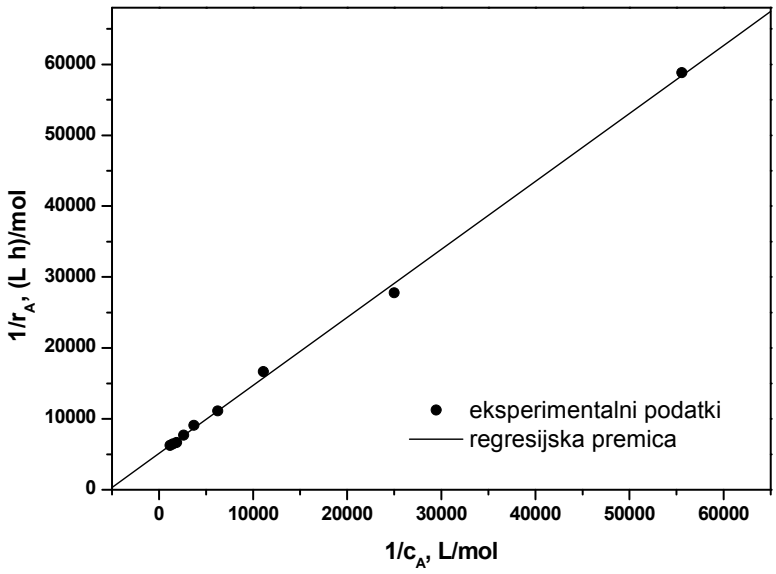
14722=0.959×10000 + n

n=5132

$$n = \frac{1}{r_{A\,max}}$$


eksperimentalni podatki
$10^5 \times c_A$, mol/L
Čas, h


eksperimentalni podatki
$(-r_A)$, mol/(L h)
c_A, mol/L


eksperimentalni podatki
regresijska premica
$1/r_A$, (L h)/mol
$1/c_A$, L/mol

Sledi:

$$r_{A\,max} = \frac{1}{n} = \frac{1}{5132\,(\mathrm{L\,h})/\mathrm{mol}} = 1.95\cdot 10^{-4}\,\mathrm{mol}/(\mathrm{L\,h})$$

$$k_m = 0.959 \times r_{A\,max} = 0.959 \times 1.95\cdot 10^{-4} = 1.87\cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol}/\mathrm{L}$$

$$r_A = 1.95\times 10^{-4}\,\frac{c_A}{1.87\cdot 10^{-4} + c_A}$$

Naloga # 72

Za irreverzibilno reakcijo:

$A \rightarrow R$ n=0, $V \neq$ konst.

ki jo izvajamo v reaktorskem sistemu s spremenljivim volumnom, določite integralno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

$$\left(-r_A\right) = kc_A^0 = k$$

$$\left(-r_A\right) = \frac{c_{A0}}{1+\varepsilon_A x_A}\frac{dx_A}{dt} = k$$

$$c_{A0}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{\left(1+\varepsilon_A x_A\right)\left(-r_A\right)} = \int_0^t dt$$

$$c_{A0}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{\left(1+\varepsilon_A x_A\right)k} = \int_0^t dt$$

$$\frac{c_{A0}}{\varepsilon_A}\ln\underbrace{\left(1+\varepsilon_A x_A\right)}_{\frac{V}{V_0}} = kt$$

$$V = V_0\left(1+\varepsilon_A x_A\right)$$

$$\frac{c_{A0}}{\varepsilon_A}\ln\frac{V}{V_0} = kt$$

Naloga # 73

Za irreverzibilno reakcijo:

$A \rightarrow R$ n=1, $V \neq$ konst.

ki jo izvajamo v reaktorskem sistemu s spremenljivim volumnom, določite integralno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

$$(-r_A) = kc_A^1 = kc_A$$

$$c_A = c_{A0}\frac{(1-x_A)}{(1+\varepsilon_A x_A)}$$

$$(-r_A) = kc_{A0}\frac{(1-x_A)}{(1+\varepsilon_A x_A)}$$

$$(-r_A) = \frac{c_{A0}}{1+\varepsilon_A x_A}\frac{dx_A}{dt}$$

$$c_{A0}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1+\varepsilon_A x_A)(-r_A)} = \int_0^t dt$$

$$c_{A0}\int_0^{x_A}\frac{(1+\varepsilon_A x_A)dx_A}{(1+\varepsilon_A x_A)c_{A0}k(1-x_A)} = \int_0^t dt$$

$$\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)} = k\int_0^t dt$$

$$-\ln(1-x_A) = kt$$

Naloga # 74

Za irreverzibilno reakcijo:

$A \rightarrow R$ n=2, V ≠ konst.

ki jo izvajamo v reaktorskem sistemu s spremenljivim volumnom, določite integralno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

$$(-r_A) = kc_A^2$$

$$c_A = c_{A0}\frac{(1-x_A)}{(1+\varepsilon_A x_A)}$$

$$(-r_A) = k\left(c_{A0}\frac{(1-x_A)}{(1+\varepsilon_A x_A)}\right)^2$$

$$c_{A0}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1+\varepsilon_A x_A)(-r_A)} = \int_0^t dt$$

$$c_{A0}\int_0^{x_A}\frac{(1+\varepsilon_A x_A)^2 dx_A}{(1+\varepsilon_A x_A)c_{A0}^2 k(1-x_A)^2} = \int_0^t dt$$

$$\int_0^{x_A}\frac{(1+\varepsilon_A x_A)dx_A}{(1-x_A)^2} = kc_{A0}\int_0^t dt$$

$$\int_0^{x_A}\frac{(1+\varepsilon_A x_A)dx_A}{(1-x_A)^2} = \underbrace{\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}}_{I} + \underbrace{\int_0^{x_A}\frac{\varepsilon_A x_A}{(1-x_A)^2}dx_A}_{II}$$

I: $$\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2} = \frac{1}{1-x_A}\Big|_0^{x_A} = \frac{1}{1-x_A} - 1$$

II: $$\varepsilon_A\int\frac{x_A}{(1-x_A)^2}dx_A = -\varepsilon_A\int\frac{1-t}{t^2}dt = -\varepsilon_A\int\frac{1}{t^2}dt + \varepsilon_A\int\frac{dt}{t} = \varepsilon_A t + \varepsilon_A \ln t$$ ($1-x_A=t$, $-dx_A=dt$)

$$\int_0^{x_A}\frac{\varepsilon_A x_A}{(1-x_A)^2}dx_A = \varepsilon_A\left[\frac{1}{1-x_A} + \ln(1-x_A)\right]\Big|_0^{x_A} = \varepsilon_A\left[\frac{1}{1-x_A} + \ln(1-x_A) - 1\right]$$

$$\int_0^{x_A} \frac{(1+\varepsilon_A x_A)dx_A}{(1-x_A)^2} = \frac{1}{1-x_A} - 1 + \varepsilon_A\left[\frac{1}{1-x_A} + \ln(1-x_A) - 1\right] =$$

$$= \frac{1+\varepsilon_A - (1-x_A) - \varepsilon_A(1-x_A)}{1-x_A} + \varepsilon_A \ln(1-x_A) = \frac{(1+\varepsilon_A)x_A}{1-x_A} + \varepsilon_A \ln(1-x_A)$$

Sledi:

$$\frac{(1+\varepsilon_A)x_A}{(1-x_A)} + \varepsilon_A \ln(1-x_A) = kc_{A0}t$$

Naloga # 75

Za irreverzibilno reakcijo:

$A \rightarrow R$ n=N, $V \neq$ konst.

ki jo izvajamo v reaktorskem sistemu s spremenljivim volumnom, določite integralno obliko hitrostne enačbe.

Rešitev:

$$(-r_A) = kc_A^n$$

$$c_A = c_{A0}\frac{(1-x_A)}{(1+\varepsilon_A x_A)}$$

$$(-r_A) = k\left(c_{A0}\frac{(1-x_A)}{(1+\varepsilon_A x_A)}\right)^n$$

$$c_{A0}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1+\varepsilon_A x_A)(-r_A)} = \int_0^t dt$$

$$c_{A0}\int_0^{x_A}\frac{(1+\varepsilon_A x_A)^n dx_A}{(1+\varepsilon_A x_A)c_{A0}^n k(1-x_A)^n} = \int_0^t dt$$

$$c_{A0}{}^{1-n}\int_0^{x_A}\frac{(1+\varepsilon_A x_A)^{n-1}dx_A}{(1-x_A)^n} = k\int_0^t dt$$

$$\int_0^{x_A}\frac{(1+\varepsilon_A x_A)^{n-1}}{(1-x_A)^n}dx_A = c_{A0}{}^{n-1}kt$$

Naloga # 76

Irreverzibilno reakcijo prvega reda $A \rightarrow 1.6R$ izvajamo pri tlaku P=1.2 bar in T=25^o C. V reaktorju se nahaja čisti reaktant A. V prvih štirih minutah reakcije volumen naraste za 50 %. Izračunajte vrednost konstante reakcijske hitrosti.

Rešitev:

$$n_t = n_A + n_R = n_A + 1.6(n_{A0} - n_A) = 1.6n_{A0} - 0.6n_A$$

$$\frac{V}{V_0} = \frac{n_t}{n_{A0}} = \frac{1.6n_{A0} - 0.6n_A}{n_{A0}} = 1.5 \quad \text{pri t=4 min}$$

$$\frac{n_A}{n_{A0}} = 1/6$$

$$\ln\frac{n_{A0}}{n_A} = kt$$

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{n_{A0}}{n_A} = \frac{1}{4\,\text{min}}\ln 6 = 0.448\,\text{min}^{-1}$$

Naloga # 77

Pri vodenju irreverzibilne reakcije prvega reda $2A \rightarrow R$ se volumen reakcijske mešanice ob t=3 min zmanjša za 20 odstotkov. Ob začetku reakcije je v reaktorju prisotnega 80 % reaktanta A in 20 % inertne komponente. Izračunajte vrednost konstante reakcijske hitrosti.

Rešitev:

$$n_{t0} = 1\,\text{mol}, n_{inert} = 0.2\,\text{mol}, n_{A0} = 0.8\,\text{mol}$$

$$n_t = n_A + n_{inert} + 0.5\left(n_{A0} - n_A\right) = 0.6 + 0.5 n_A$$

$$\frac{V}{V_0} = \frac{n_t}{n_{t0}} = 0.6 + 0.5 n_A = 0.8 \qquad \text{pri t=3 min}$$

$$n_A = \frac{0.8 - 0.6}{0.5}\,\text{mol} = 0.4\,\text{mol}$$

$$\ln\frac{n_{A0}}{n_A} = kt$$

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{n_{A0}}{n_A} = \frac{1}{3\,\text{min}}\ln\frac{0.8}{0.4} = 0.231\,\text{min}^{-1}$$

Naloga # 78

Reakcijo prvega reda $A \rightarrow 3R$ vodimo v plinski fazi pri konstantnem tlaku P=2.0 bar. Ob času t=0 se v reaktorju nahaja čisti reaktant A. V petnajstih minutah volumen reakcijske zmesi naraste za 75 %. Izračunajte vrednost konstante reakcijske hitrosti.

Rešitev:

$$\left(-r_A\right) = -\frac{dn_A}{dt} = kn_A$$

$$\ln\frac{n_{A0}}{n_A} = kt$$

$$\frac{V_t}{V_0} = \frac{n_t}{n_{A0}} = \frac{n_A + n_R}{n_{A0}} = \frac{n_A + 3\left(n_{A0} - n_A\right)}{n_{A0}} = \frac{3n_{A0} - 2n_A}{n_{A0}} = 1.75 \quad \text{pri t=15 min}$$

$$\frac{n_A}{n_{A0}} = \frac{3 - 1.75}{2} = 0.625$$

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{n_{A0}}{n_A} = \frac{1}{15\,\text{min}}\ln\frac{1}{0.625} = 0.0313\,\text{min}^{-1}$$

Naloga # 79

Reakcijo $A \rightarrow rR$, katere celokupni red je enak n=0, vodimo v plinski fazi pri konstantnem tlaku P=3.0 bar. V sistemu je prisotne 40 % inertne komponente. Konstanta reakcijske hitrosti je podana z naslednjim izrazom:

$$k = \frac{0.15}{(r-1)RT} \qquad [k] = \frac{bar}{min}$$

Izračunajte spremembo volumna reakcijske zmesi ob času t=4 min.

Rešitev:

$$n_{A0} = 0.6\,mol$$

$$n_t = n_A + n_{inert} + n_R = n_A + n_{inert} + r(n_{A0} - n_A) = 0.4 + 0.6r + (1-r)n_A$$

$$dn_A = \frac{1}{1-r} dn_t$$

$$-\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{P}{n_t RT}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{P}{n_t RT(1-r)}\frac{dn_t}{dt} = k = \frac{0.15}{(r-1)RT}$$

$$\frac{0.15\,t}{P} = \int_{n_{t0}}^{n_t} \frac{dn_t}{n_t} = \ln\frac{n_t}{n_{t0}}$$

$$\frac{V}{V_0} = \frac{n_t}{n_{t0}} = \exp\frac{0.15\,t}{P} = \exp\frac{0.15 \times 4}{3} = 1.221$$

Naloga # 80

Reakcijo prvega reda $A \rightarrow 2.5B$ izvajamo v plinski fazi pri P=2.0 bar. V sistemu je prisotne 20 % inertne komponente.V dvajsetih minutah se volumen reakcijske mešanice poveča za 60 %. Izračunajte vrednost konstante reakcijske hitrosti.

Rešitev:

$$\left(-r_A\right) = -\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt} = k\frac{n_A}{V}$$

$$\frac{V}{V_0} = \frac{n_t}{n_{t0}} = 1.6$$

$$n_{t0} = 1\,\text{mol}, n_{A0} = 0.8\,\text{mol}, n_{inert} = 0.2\,\text{mol}$$

$$n_t = n_A + n_{inert} + n_B = n_A + n_{inert} + 2.5\left(n_{A0} - n_A\right) = 2.2 - 1.5n_A$$

$$n_A = \frac{2.2 - n_t}{1.5}$$

$$dn_A = -0.667dn_t$$

$$\frac{0.667\,dn_t}{dt} = \frac{1}{1.5}k\left(2.2 - n_t\right)$$

$$k = \frac{1}{t}\int_{n_{t0}}^{n_t}\frac{dn_t}{2.2 - n_t} = \frac{1}{t}\ln\frac{2.2 - n_{t0}}{2.2 - n_t} = \frac{1}{20\,\text{min}}\ln\frac{2.2 - 1}{2.2 - 1.6} = 0.0347\,\text{min}^{-1}$$

Naloga # 81

Reakcija $2A \rightarrow B + 2C$, ki jo izvajamo v plinski fazi, je drugega reda glede na reaktant A. Ob času t=0 je v reaktorju prisoten čisti reaktant A. Ko reakcijo vodimo tako, da je volumen konstanten, tlak naraste v treh minutah od začetne vrednosti $P_{(t=0)}$=1.0 bar na $P_{(t=3')}$=1.40 bar. Če vodimo isto reakcijo v reaktorskem sistemu s konstantnim tlakom, izračunajte: (a) čas, kije potreben, da dosežemo isto konverzijo reaktanta A; (b) porast volumna pri tem času.

Rešitev:

$$-\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt} = k\left(\frac{n_A}{V}\right)^2$$

$$n_t = n_A + \frac{3}{2}\left(n_{A0} - n_A\right) = 1.5n_{A0} - 0.5n_A$$

Pri konstantnem volumnu:

$$\pi_0 = 1\,\text{bar}, n_{A0} = 1\,\text{mol}, V = \frac{n_{A0}RT}{\pi_0} = RT \quad \text{(v litrih)}$$

$$-\frac{dn_A}{dt} = \frac{k}{RT}n_a^2$$

Pri t=3 min:

$$\frac{\pi}{\pi_0} = \frac{n_t}{n_{A0}} = 1.5 - 0.5n_A = 1.4$$

n_A=0.2 mol

$$\frac{k}{RT} = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{n_A} - \frac{1}{n_{A0}}\right) = \frac{1}{3\,\text{min}}\left(\frac{1}{0.2\,\text{mol}} - \frac{1}{1\,\text{mol}}\right) = \frac{4}{3}\,\text{min}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$$

Pri konstantnem tlaku:

$$\pi = \pi_0 = 1\,\text{bar}$$

$$\frac{V}{V_0} = \frac{n_t}{n_{A0}} = 1.5 - 0.5n_{A0} = 1.5 - 0.5 \times 0.2 = 1.4$$

$$V = \frac{n_t RT}{\pi} = n_t RT$$

$$-\frac{dn_A}{dt} = \frac{k}{V} n_A^2 = \frac{k}{RT} \frac{n_A^2}{1.5 - 0.5 n_A} = 1.333\,\text{min}^{-1}\,\text{mol}^{-1} \frac{n_A^2}{1.5 - 0.5 n_A}$$

$$t = 0.75(\text{min}\,\text{mol}) \int_{0.2}^{1} \frac{1.5 - 0.5 n_A}{n_A^2} dn_A = 0.75\,\text{min}\left[1.5\left(\frac{1}{0.2} - 1\right) - 0.5 \ln 5\right] = 3.90\,\text{min}$$

Naloga # 82

Plinski reaktant pri nizki temperaturi uvedemo v kapilarni reaktor, katerega nato postavimo v vodno kopel (T=100^o C). Pri tej temperaturi poteka reakcija: A(g)→R(g)+S(g). Poteku reakcije sledimo tako, da zasledujemo spremembo volumna, ki je proporcionalen dolžini reaktorja. Začetni tlak komponente A v reaktorju znaša: p_{A0}=234 kPa. Določite red reakcije!

Izmerjeni podatki:

t, min	L, cm	x_A	$\frac{(1+\varepsilon_A)x_A}{1-x_A}+\varepsilon_A \ln(1-x_A)$
0	4.7	0	0
0.5	6.1	0.3	0.5
1	6.8	0.45	1.02
1.5	7.2	0.53	1.51
2	7.5	0.6	2.04
3	7.85	0.67	2.95
4	8.1	0.72	3.94
6	8.4	0.78	5.84
10	8.7	0.85	9.52
∞	9.4	1	∞

Rešitev:

Volumen reakcijskega sistema se med reakcijo spreminja:

$$\varepsilon_A = \frac{2-1}{1} = 1$$

Predpostavimo, da se plin obnaša idealno, zato sledi:

$$c_{A0} = \frac{p_{A0}}{RT} = \frac{234\,\text{kPa}\times\text{mol}\times\text{K}}{8.314\,\text{m}^3\,\text{Pa}\times 373\,\text{K}} = 0.0755\,\text{mol/L}$$

Konverzijo izrazimo iz:

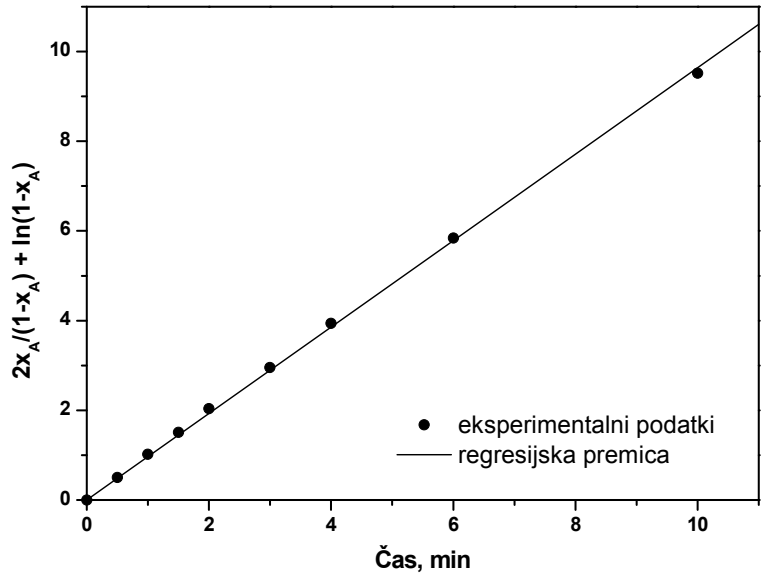
$$V = V_0(1+\varepsilon_A x_A)$$

$$x_A = \frac{1}{\varepsilon_A}\frac{(V-V_0)}{V_0} = \frac{1}{\varepsilon_A}\frac{(L-L_0)}{L_0}$$

Predpostavimo, da je n=2. Odtod:

$$\frac{(1+\varepsilon_A)x_A}{1-x_A}+\varepsilon_A \ln(1-x_A) = kc_{A0}t$$

$$\frac{2x_A}{1-x_A} + \ln(1-x_A) = kc_{A0}t$$



Izračunamo naklon premice:

$$kc_{A0} = \frac{\Delta\dfrac{(1+\varepsilon_A)x_A}{1-x_A} + \varepsilon_A \ln(1-x_A)}{\Delta t} = 0.953\,\text{min}^{-1}$$

$$k = \frac{0.953}{0.0755} = 12.6\,\text{L}/(\text{mol}\,\text{min}) = 0.21\,\text{L}/(\text{mol}\,\text{s})$$

Sledi:

$$(-r_A) = k\,c_A^2 = 0.21\,c_A^2$$

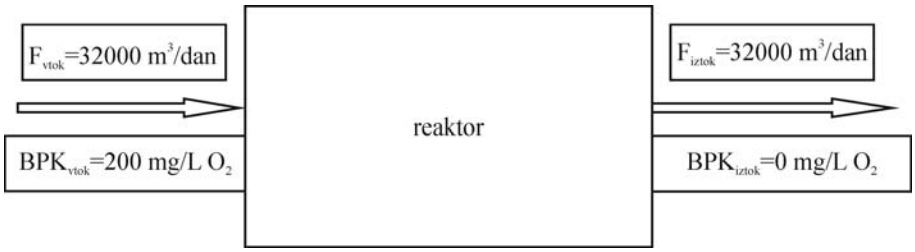
Naloga # 83

V čistilni napravi majhnega mesta dnevno obdelajo 32000 m^3 odpadne vode, in sicer v aerobnem biološkem reaktorju. Povprečni zadrževalni čas $(\bar{\tau})$ je 8 ur. Vstopna BPK je enaka 200 mg/L O_2, izstopna BPK pa znaša 0 mg/L O_2. Reaktor obratuje stacionarno. Izračunajte hitrost kemijske reakcije, izraženo v molih organske snovi na uro na volumen reaktorja.

Rešitev:

Proces razgradnje v biološki čistilni napravi lahko predstavimo z naslednjo reakcijo:

$$\text{org.odpadki} + O_2 \xrightarrow{\text{mikroorganizmi}} CO_2 + H_2O$$



Snovna bilanca:

Akumulacija = vtok – iztok ± reakcija×V

Pri stacionarnnem stanju je akumulacija enaka nič. Iz tega sledi:

0 = vtok – iztok ± reakcija×V

$$0 = F_{vtok} \times BPK_{vtok} - F_{iztok} \times BPK_{iztok} - \left(-r_{O_2}\right) \times V$$

$$F_{vtok} = F_{iztok}$$

Zadrževalni čas izrazimo kot: $\bar{\tau} = \dfrac{V}{F}$

Hitrost kemijske reakcije izrazimo s hitrostjo porabe kisika:

$$\left(-r_{O_2}\right) = \frac{1}{V}\frac{dn_{O_2}}{dt}$$

$$\left(-r_{O_2}\right) = \frac{F_{vtok}\left(BPK_{vtok} - BPK_{iztok}\right)}{V \times M} = \frac{F_{vtok} \times BPK_{vtok}}{V \times M}$$

$$\left(-r_{O_2}\right) = \frac{BPK_{vtok}}{\bar{\tau} \times M} = \frac{200 \times 10^{-3}\,\text{g}\,O_2 \times \text{mol} \times 1000\,\text{L}}{\text{L} \times 8\,\text{h} \times 32\,\text{g} \times \text{m}^3} = 0.78\,\text{mol}/(\text{m}^3\ \text{h})$$

VIRI

Octave Levenspiel, *The Chemical Reactor Omnibook*, OSU Book Store, Inc., Corvalis (OR), ZDA, 1989.

Octave Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3. izdaja, John Wiley & Sons, New York (NY), ZDA, 1999.

Stanley M. Walas, *Chemical Reaction Engineering Handbook of Solved Problems*, Gordon and Breach Publishers, Newark (NJ), ZDA, 1995.