



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



REAKTORI I BIOREAKTORI

KINETIKA REAKCIJA U HOMOGENIM SUSTAVIMA

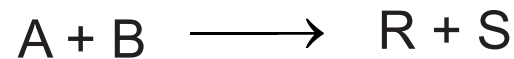
Vanja Kosar, izv. prof.

A	REAKCIJE U PLINSKOJ FAZI
	<p>sinteza acetilena djelomičnom oksidacijom metana proizvodnja sinteznog plina sinteza klorovodika termičko kloriranje metana polimerizacija etena pod visokim pritiskom termički kreking propana i butana</p>
B	REAKCIJE U KAPLJEVITOJ FAZI
	<p>esterifikacije uz homogene katalizatore polimerizacije u otopini i masi polikondenzacije diazotacija sinteza vinilstearata hidroliza acetala dobivanje kalijevog persulfata</p>

OSNOVNE TEORIJE O REAKCIJSKOM PUTU

Teorija sudara

Prema teoriji sudara, broj molekula stvorenog produkta u jediničnom vremenu i diferencijalnom volumenu jednak je broju sudara reaktanata množenim s faktorom f . Ovaj faktor uključuje činjenicu da samo jedan dio sudara dovodi do reakcije - onaj dio u kome sudjeluju molekule s dovoljnom energijom aktiviranja.



$$r = zf \quad (1)$$

gdje je z broj sudara molekula A i B . Prema kinetičkoj teoriji plinova taj je broj (uz pretpostavku da su molekule kuglastog oblika) dan izrazom

$$z = C_A C_B \delta_{AB} \left(8R_g + \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$$^3 (2) \rightarrow (1)$$

$$r = k C_A C_B \quad (3)$$

Teorija prijelaznog stanja (Eyring, Polany i suradnici 1930)

- Da dođe do kemijske reakcije potrebno je da molekule ili atomi stupe u dodir i da nastane aktivirani kompleks.
- Aktivirani kompleks u dinamičkoj je ravnoteži s molekulama reaktanta.
- Brzina kemijske reakcije jednaka je brzini prijelaza aktiviranog kompleksa u konačni produkt.



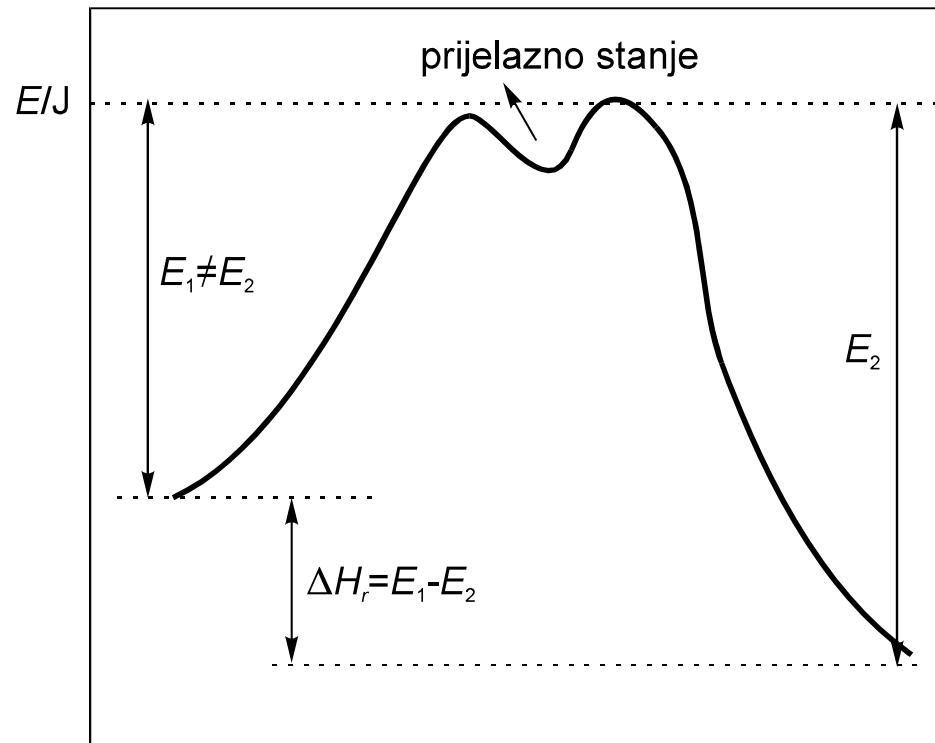
$$r = \nu C_{AB}$$

$$K = \frac{C_{AB}}{C_A C_B}$$

$$r = \nu K C_A C_B = k C_A C_B$$

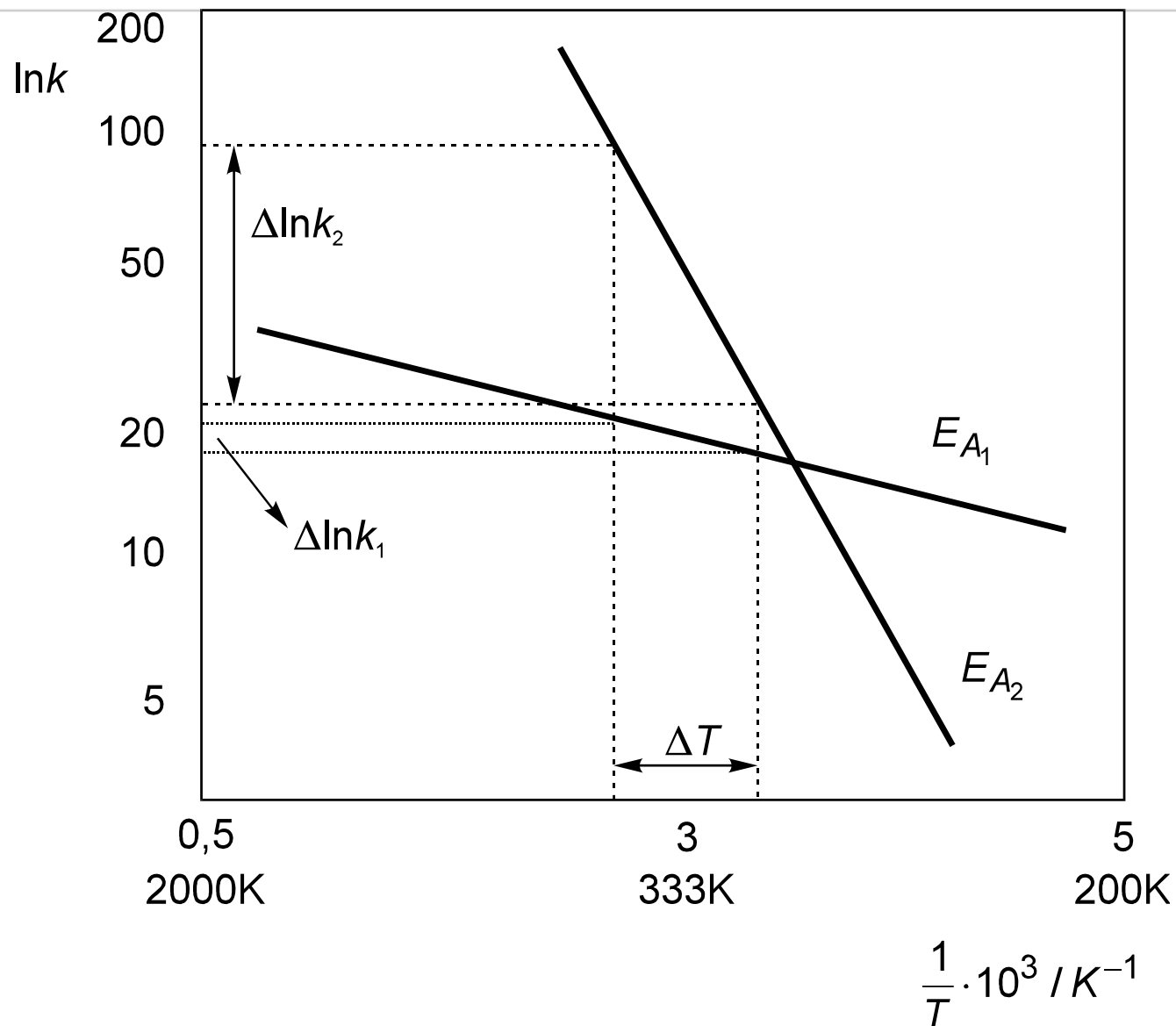
ZAVISNOST BRZINE REAKCIJE O TEMPERATURI

$$r_i = k f(C_i)$$



$$k = A_r e^{-\frac{E_A}{R_g T}}$$

reakcijski put



TEMPERATURNA
OSJETLJIVOST

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{R_g T^2}$$

1.) Brzina neke kemijske reakcije na 400 °C je 10 puta manja od one na 450 °C ako su svi drugi parametri ostali nepromijenjeni. Treba izračunati energiju aktivacije ove reakcije.

2.) Reakcija redukcije MnO_2 u kiselom mediju sa formaldehidom kao reducensom ide prema jednadžbi

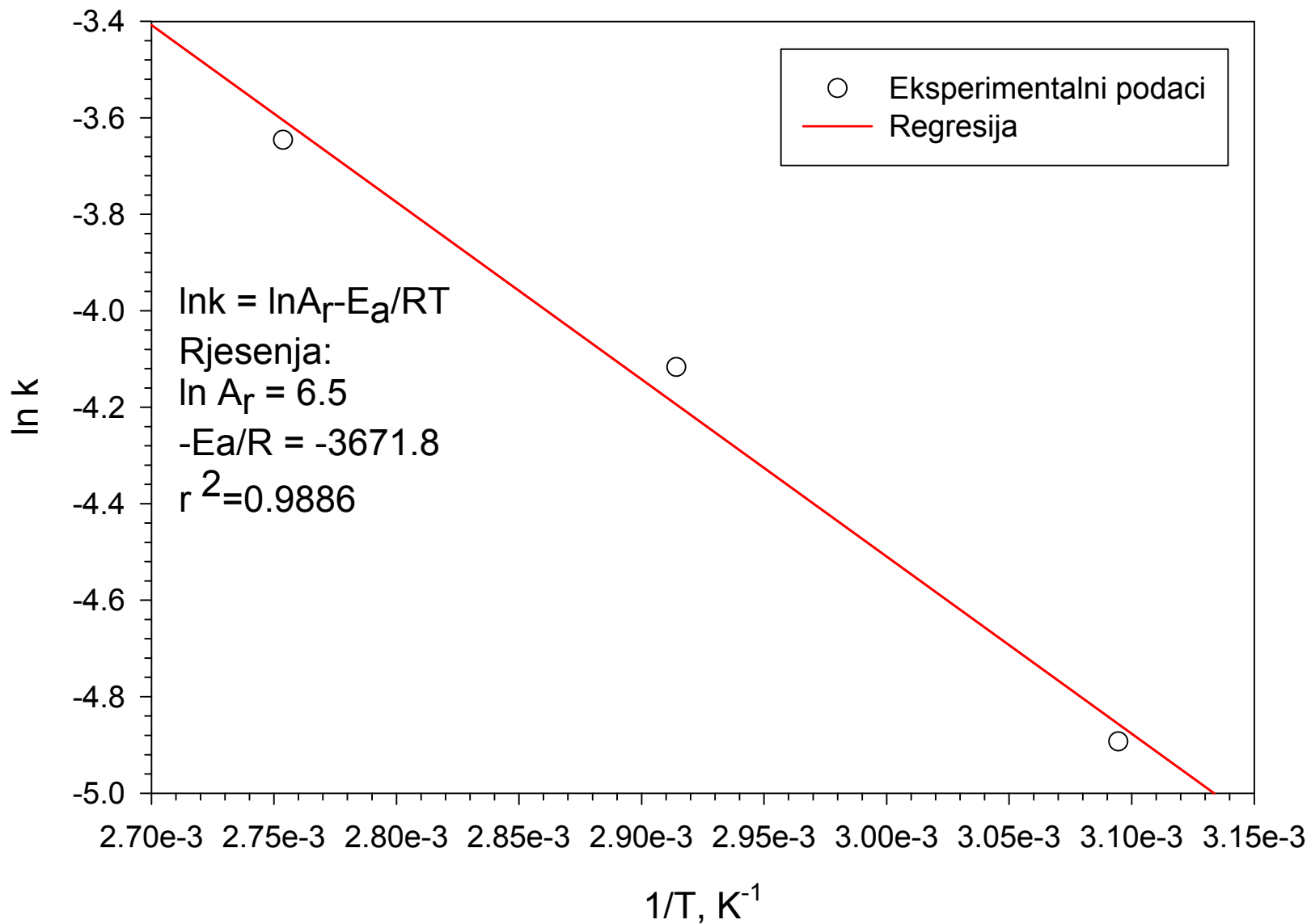


Eksperimentalno nađene vrijednosti za specifične brzine reakcije za 5% H_2SO_4 i uz stehiometrijske odnose reaktanata iznose:

50 °C	$k_1 = 0.0075 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$
70 °C	$k_2 = 0.0163 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$
90 °C	$k_3 = 0.0261 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Izračunajte računski i grafički energiju aktivacije i značajku frekvencije za gornju reakciju uz ove podatke !

Određivanje parametara Arrheniusove jednadžbe



Kinetičke jednadžbe dane su sa

$$r_{A_1} = k_{c_1} c_A^2, \quad k_{c_1} = 0,004 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad \text{pri } T = 700 \text{ K}$$

$$r_{A_2} = k_{c_2} c_A, \quad k_{c_2} = 0,05 \text{ s}^{-1}, \quad \text{pri } T = 400 \text{ K}$$

Odredite konstante brzine reakcije k_p za iste reakcije, pri čemu je brzina kemijske reakcije dana preko parcijalnih tlakova:

$$r_{A_1} = k_{p_1} p_A^2$$

$$r_{A_2} = k_{p_2} p_A$$

Ispitivana je reakcija hidriranja etena u kotlastom reaktoru, koristeći CuO/MgO katalizator, mjerenjem parcijalnih tlakova vodika. Reakcija se može prikazati kinetičkim modelom:

$$r_{H_2} = k_p \cdot p_{H_2}$$

Tablica sadrži konstante brzine reakcije određene na različitim temperaturama:

t / °C	79.5	62.7	53.3	39.7
$k_p \cdot 10^5 / \text{mol J}^{-1}\text{s}^{-1}$	3.03	1.42	0.71	0.277

Odredite računski i grafički energiju aktivacije i značajku frekvencije.