

Úloha 1-18 Popis kinetiky pomocí aditivní vlastnosti

Za konstantní teploty 120°C byla v reaktoru konstantního objemu sledována reakce prvního řádu, $A(g) = \nu_R R(g)$. Na počátku reaktor obsahuje látku A a inertní plyn v poměru $p_{A0}/p_I = 9/1$. Po 12 minutách od počátku reakce byl naměřen celkový tlak 48,1 kPa, po 24 minutách tlak 59,3 kPa. Rychlostní konstanta reakce má hodnotu $0,06 \text{ min}^{-1}$. Vypočítejte

- (a) celkový tlak v reaktoru po dokončeném rozkladu látky A,
- (b) celkový tlak na počátku reakce,
- (c) stechiometrický koeficient ν_R ,
- (d) poločas reakce.

$$[(a) p_{\infty} = 69,92 \text{ kPa}, (b) p_0 = 25,09 \text{ kPa}, (c) \nu_R = 3, (d) \tau_{1/2} = 11,55 \text{ min}]$$

Řešení:

Bilance:

$$c_A = c_{A0} - x, \quad p_A = (c_{A0} - x) \cdot RT = p_{A0} - y \quad \text{kde} \quad y = x \cdot RT$$

$$c_R = \nu_R x, \quad p_R = \nu_R y$$

$$c_I = c_{A0}/9, \dots, p_I = p_{A0}/9$$

$$p = p_A + p_R + p_I = p_{A0} + p_I + y(\nu_R - 1) = p_0 + y(\nu_R - 1)$$

$$p - p_0 = y(\nu_R - 1) \Rightarrow y = \frac{p - p_0}{\nu_R - 1} \quad [1]$$

$$\text{po úplném zreagování A: } p_{A\infty} = 0 = p_{A0} - y_{\infty} \Rightarrow y_{\infty} = p_{A0}$$

$$y_{\infty} = p_{A0} = \frac{p_{\infty} - p_0}{\nu_R - 1} \Rightarrow p_{A0} = \frac{p_{\infty} - p_0}{\nu_R - 1} \quad [2]$$

Integrální rovnice 1.řádu vyjádřená pomocí p :

$$\ln \frac{p_{A0}}{p_A} = k \cdot \tau$$

$$\frac{p_{A0}}{p_A} = \frac{p_{A0}}{p_{A0} - y} = \frac{\frac{p_{\infty} - p_0}{\nu_R - 1}}{\frac{p_{\infty} - p_0}{\nu_R - 1} - \frac{p - p_0}{\nu_R - 1}} = \frac{p_{\infty} - p_0}{p_{\infty} - p}$$

$$\ln \frac{p_{A0}}{p_A} = \ln \frac{p_{\infty} - p_0}{p_{\infty} - p} = k \cdot \tau$$

$$\frac{p_{\infty} - p_0}{p_{\infty} - p} = \exp(k \cdot \tau) \quad [3]$$

(a) Výpočet p_{∞}

neznáme p_0 ani p_{∞} ale známe celkový tlak pro dva časy:

$$p_1 = 48,1 \text{ kPa}, \quad \tau_1 = 12 \text{ min}$$

$$p_2 = 59,3 \text{ kPa}, \quad \tau_2 = 24 \text{ min}$$

$$\frac{p_{\infty} - p_0}{p_{\infty} - p_1} = \frac{\exp(k \cdot \tau_1)}{\exp(k \cdot \tau_2)}, \quad \frac{p_{\infty} - p_2}{p_{\infty} - p_1} = \exp[k \cdot (\tau_1 - \tau_2)]$$

$$\frac{p_{\infty} - 59,3}{p_{\infty} - 48,1} = \exp[0,06 \cdot (12 - 24)] = 0,4867523$$

$$p_{\infty} - 59,3 = 0,4867523 \cdot (p_{\infty} - 48,1)$$

$$p_{\infty} - 59,3 = 0,4867523 \cdot p_{\infty} - 0,4867523 \cdot 48,1$$

$$p_{\infty} = \frac{59,3 - 0,4867523 \cdot 48,1}{1 - 0,4867523} = 69,92 \text{ kPa}$$

(b) Výpočet p_0 : na počátku $\tau = 0$, $p_{\infty} = 69,92 \text{ kPa}$

$$\frac{p_{\infty} - p_0}{p_{\infty} - p_1} = \exp[k \cdot (\tau_1 - 0)]$$

$$p_0 = p_{\infty} - (p_{\infty} - p_1) \exp(k \cdot \tau_1) = 69,92 - (69,92 - 48,1) \cdot \exp(0,06 \cdot 12) = 25,09 \text{ kPa}$$

(c) Výpočet v_R

Z rovnice [2]:

$$v_R = \frac{p_{\infty} - p_0}{p_{A0}} + 1 = \frac{p_{\infty} - p_0}{0,9 p_0} + 1 = \frac{69,92 - 25,09}{0,9 \cdot 25,09} + 1 = 1,9853 + 1 \doteq 3$$

$$(p_0 = p_{A0} + p_I = p_{A0} + \frac{p_{A0}}{9} = \frac{10}{9} p_{A0} \Rightarrow p_{A0} = \frac{9}{10} p_0)$$

(d) Poločas reakce prvního řádu

$$c_A = 0,5 c_{A0}$$

$$\tau = \tau_{1/2}$$

$$k \cdot \tau_{1/2} = \ln \frac{c_{A0}}{0,5 c_{A0}} = \ln \frac{p_{A0}}{0,5 p_{A0}} = \ln 2$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0,06} = 11,552 \text{ min}$$