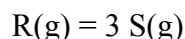


Úloha 1-23 Popis kinetiky reakce změnou celkového tlaku

Jednosměrný rozklad látky R,



probíhá v ideální plynné fázi za konstantní teploty 620 K a konstantního objemu. Rychlostní konstanta má za těchto podmínek hodnotu $7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Reakce byla sledována měřením celkového tlaku na připojeném manometru. Na počátku se v reaktoru nacházela složka R a inertní plyn I. V čase 53 min byl naměřen tlak 70 kPa, po dokončeném rozkladu tlak $p_{\infty} = 134 \text{ kPa}$. Vypočítejte

- (a) celkový tlak a parciální tlaky R a inertu na počátku ($\tau = 0$),
 (b) celkový tlak a složení systému (v mol.%) po 3 hodinách od počátku reakce?

$$\left[\begin{array}{l} \text{(a) } p_0 = 54 \text{ kPa; } p_{R0} = 40 \text{ kPa, } p_{I0} = 14 \text{ kPa, ...} \\ \text{(b) } p = 96,437 \text{ kPa, ... } 19,476 \text{ mol. \% R} + 66,007 \text{ mol. \% R} + 14,517 \text{ mol. \% I} \end{array} \right]$$

Řešení

$k = 7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ - rozměr ukazuje, že reakce je prvního řádu

Bilance: $c_R = c_{R0} - x$,

$$p_R = p_{R0} - x \frac{RT}{V} = p_{R0} - y \quad (y = x \frac{RT}{V})$$

$$p_S = 3 y$$

$$p_I = p_{I0}$$

celkový tlak na počátku ($\tau = 0$)

$$p_0 = p_{R0} + p_{I0}$$

celkový tlak v čase τ

$$p = p_R + p_S + p_{I0} = p_{R0} + p_{I0} - y + 3 y = p_0 + 2 y$$

$$y = \frac{1}{2}(p - p_0)$$

pak

$$p_R = p_{R0} - \frac{1}{2}(p - p_0) \dots\dots\dots p_{R0} - p_R = \frac{1}{2}(p - p_0)$$

po dokončeném rozkladu (τ_{∞})

$$p_{R\infty} = 0 = p_{R0} - \frac{1}{2}(p_{\infty} - p_0) \dots\dots\dots p_{R0} = \frac{1}{2}(p_{\infty} - p_0)$$

$$1 - \frac{p_R}{p_{R0}} = \frac{p - p_0}{p_{\infty} - p_0}$$

$$\frac{p_R}{p_{R0}} = \frac{p_{\infty} - p}{p_{\infty} - p_0}, \quad \frac{p_{R0}}{p_R} = \frac{p_{\infty} - p_0}{p_{\infty} - p}$$

(a) Celkový tlak na počátku $p_0 = p_{R0} + p_{I0}$

$$\ln \frac{p_{R0}}{p_R} = k \cdot \tau, \quad \ln \frac{p_{\infty} - p_0}{p_{\infty} - p} = k \cdot \tau$$

$$\ln \frac{134 - p_0}{134 - 70} = 7 \cdot 10^{-5} \cdot 53 \cdot 60 = 0,2226$$

$$\frac{134 - p_0}{134 - 70} = 1,25$$

$$p_0 = 134 - (134 - 70) \cdot 1,25 = 54 \text{ kPa}$$

Protože po dokončeném rozkladu $p_{R\infty} = 0$, $y_{\infty} = p_{R0}$

celkový tlak

$$p_{\infty} = p_0 + 2 y_{\infty} = p_0 + 2 p_{R0}$$

$$p_{R0} = \frac{1}{2}(p_{\infty} - p_0) = 0,5 \cdot (134 - 54)$$

$$p_{R0} = 40 \text{ kPa}$$

$$p_0 = p_{R0} + p_{I0}$$

$$p_{I0} = p_0 - p_{R0} = 54 - 40 = 14 \text{ kPa}$$

(b) v čase $\tau = 3 \text{ h}$

$$\ln \frac{p_{\infty} - p}{p_{\infty} - p_0} = -k \cdot \tau = -7 \cdot 10^{-5} \cdot 3 \cdot 3600 = -0,756$$

$$\frac{134 - p}{134 - 54} = 0,46954$$

$$p = 134 - 0,46954 \cdot (134 - 54) = 96,437 \text{ kPa}$$

$$\text{Složení systému: mol.\% složky } i = \frac{n_i}{\Sigma n} \cdot 100 = \frac{c_i}{\Sigma c} \cdot 100 = \frac{p_i}{p} \cdot 100$$

$$(p_i = c_i \cdot RT, \quad p = \Sigma c_i \cdot RT)$$

$$p_R = p_{R0} - y$$

$$p_S = 3y$$

$$p_I = p_{I0}$$

$$y = \frac{1}{2}(p - p_0) = \frac{1}{2}(96,437 - 54) = 21,2185$$

$$\frac{n_R}{\Sigma n} \cdot 100 = \frac{p_R}{p} \cdot 100 = \frac{40 - 21,2185}{96,437} \cdot 100 = 19,4754 \text{ mol.\% R}$$

$$\frac{n_S}{\Sigma n} \cdot 100 = \frac{p_S}{p} \cdot 100 = \frac{3 \cdot 21,2185}{96,437} \cdot 100 = 66,0073 \text{ mol.\% R}$$

$$\frac{n_I}{\Sigma n} \cdot 100 = \frac{p_{I0}}{p} \cdot 100 = \frac{14}{96,437} \cdot 100 = 14,5173 \text{ mol.\% I}$$