Úloha 1-26 Kinetika neelementární reakce druhého řádu, nestechiometrický poměr výchozích složek

Za konstantní teploty 401 K probíhá mezi plynnými složkami B a R jednosměrná reakce, popsaná stechiometrickou rovnicí

$$\mathbf{2\,B(g) + 3\,R(g) = \nu_S\,S(g)}$$

Reakce probíhá kinetikou prvého řádu vzhledem k B a prvého řádu vzhledem k R. Rychlostní konstanta má při teplotě 401 K hodnotu $k_c = 8{\cdot}10^{-4}$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}. Vypočítejte, za jak dlouho zreaguje 45 % látky R, jestliže na počátku naplníme reaktor ekvimolární směsí B a R na tlak 120 kPa. Předpokládejte, že objem reaktoru se nemění a stavové chování všech plynných složek možno považovat za ideální.

[$\tau = 4{,}562$ h]

Řešení

Bilance: $c_B = c_{B0} - 2\,x$, $dc_B = -2\,dx$

$c_R = c_{R0} - 3\,x$, $dc_R = -3\,dx$

$T = 401$ K , $k_c = 8{\cdot}10^{-4}$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}

Počáteční koncentrace: – směs je ekvimolární: $p_{B0} = p_{R0} = p_0/2 = 60$ kPa,

$$c_{B0} = c_{R0} = c_0 = \frac{p_0/2}{\boldsymbol{R}T} = \frac{120/2}{8{,}314\cdot 401} = 0{,}018 \text{ mol dm}^{-3} \qquad \left[\frac{\text{kPa}}{(\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1})\cdot\text{K}} = \text{mol dm}^{-3}\right]$$

Zreaguje 45 % R:

$$c_{R0} - c_R = 3\,x = 0{,}45\,c_{R0} \;\Rightarrow\; x = 0{,}15\,c_{R0} = 0{,}15{\cdot}0{,}018 = 0{,}0027 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\frac{dc_B}{(-2)\,d\tau} = \frac{dc_R}{(-3)\,d\tau} = \frac{dc_S}{\nu_S\,d\tau} = k_c\cdot c_B\cdot c_R$$

$$\frac{(-2)\,dx}{(-2)\,d\tau} = \frac{(-3)\,dx}{(-3)\,d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k_c\cdot(c_{B0}-2\,x)\cdot(c_{R0}-3\,x)$$

Integrace: $$\int_0^x \frac{dx}{(c_0-2\,x)\cdot(c_0-3\,x)} = k_c\cdot\int_0^\tau d\tau$$

Rozklad na částečné zlomky:

$$\frac{1}{(c_0-2\,x)\cdot(c_0-3\,x)} = \frac{A}{(c_0-2\,x)} + \frac{B}{(c_0-3\,x)} \;\Rightarrow\; A = -\frac{2}{c_0}\;,\; B = \frac{3}{c_0}$$

$$\int_0^x\left(-\frac{2}{c_0}\right)\frac{dx}{(c_0-2\,x)} + \int_0^x\left(\frac{3}{c_0}\right)\frac{dx}{(c_0-3\,x)} = k_c\cdot\tau$$

$$\left(-\frac{2}{c_0}\right)\cdot\left(-\frac{1}{2}\right)\cdot\ln\frac{c_0-2\,x}{c_0} + \left(\frac{3}{c_0}\right)\cdot\left(-\frac{1}{3}\right)\cdot\ln\frac{c_0-3\,x}{c_0} = k_c\cdot\tau$$

$$\boxed{\ln\frac{(c_0-2\,x)}{(c_0-3\,x)} = c_0\cdot k_c\cdot\tau}$$

nebo z odst. 10.3.3: $c_{B0} = c_{R0}$, $\nu_B = -2$, $\nu_R = -3$

$$\ln\frac{c_{R0}\cdot(c_{B0}-|\nu_B|\cdot x)}{c_{B0}\cdot(c_{R0}-|\nu_R|\cdot x)} = \left(|\nu_R|\cdot c_{B0}-|\nu_B|\cdot c_{R0}\right)\cdot k_c\cdot\tau$$

$$\ln\frac{c_{R0}\cdot(c_{B0}-2\,x)}{c_{B0}\cdot(c_{R0}-3\,x)} = \left(3\,c_{B0}-2\,c_{R0}\right)\cdot k_c\cdot\tau$$

$c_{B0} = c_{R0} = c_0$

$$\boxed{\ln\frac{(c_0-2\,x)}{(c_0-3\,x)} = c_0\cdot k_c\cdot\tau}$$

$$\tau = \frac{1}{k_c \cdot c_0} \cdot \ln\frac{(c_0 - 2\,x)}{(c_0 - 3\,x)} = \frac{1}{0{,}018 \cdot 8 \cdot 10^{-4}} \cdot \ln\frac{(0{,}018 - 2 \cdot 0{,}0027)}{(0{,}018 - 3 \cdot 0{,}0027)} =$$

$$\tau = 16747{,}365\ \mathrm{s} = 4{,}562\ \mathrm{h} \qquad \left[\frac{1}{(\mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}) \cdot (\mathrm{mol\ dm^{-3}})} = \mathrm{s}\right]$$