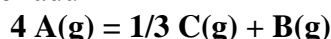


Úloha 1-29 Kinetika druhého řádu, popis celkovým tlakem

Kinetika jednosměrné reakce druhého řádu



byla sledována za konstantního objemu měřením závislosti celkového tlaku na čase při teplotě 645 K. Při jednom z pokusů byl reaktor naplněn čistou látkou A na tlak 70 kPa. Za 2,5 h od počátku reakce byl v reaktoru naměřen celkový tlak 56 kPa. Za předpokladu ideálního chování

- (a) napište integrální rovnici vyjadřující vztah mezi časem a celkovým tlakem p v reakční nádobě, která na počátku obsahovala pouze čistou látku A o tlaku p_{A0} ,
(b) vypočítejte rychlostní konstanty k_p a k_c .

$$[(a) \frac{3(p_{A0} - p)}{p_{A0} \cdot (3p - p_{A0})} = 4 k_p \cdot \tau; (b) k_p = 6,122 \cdot 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \text{ h}^{-1}; k_c = 3,283 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}]$$

Řešení

Balance: $c_A = c_{A0} - 4x$, $p_A = (c_{A0} - 4x)RT = p_{A0} - 4y$ ($y = xRT$)
 $c_C = 1/3 x$, $p_C = 1/3 y$
 $c_B = x$, $p_B = y$

$$p = p_A + p_C + p_B = p_{A0} - 4y + \frac{1}{3}y + y = p_{A0} - \frac{8}{3}y \Rightarrow y = \frac{3}{8}(p_{A0} - p)$$

$$p_A = p_{A0} - 4 \cdot \frac{3}{8}(p_{A0} - p) = \frac{1}{2}(3p - p_{A0})$$

(a) Rychlostní rovnice:

$$\frac{dp_A}{(-4) d\tau} = k_p \cdot p_A^2$$

$$\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A0}} = 4 k_p \cdot \tau$$

$$\frac{2}{3p - p_{A0}} - \frac{1}{p_{A0}} = 4 k_p \cdot \tau, \quad \frac{3 \cdot (p_{A0} - p)}{p_{A0} \cdot (3p - p_{A0})} = 4 k_p \cdot \tau$$

(b) $p_{A0} = 70 \text{ kPa}$, $\tau = 2,5 \text{ h}$, $p = 56 \text{ kPa}$

$$k_p = \frac{1}{4 \cdot \tau} \cdot \left(\frac{2}{3p - p_{A0}} - \frac{1}{p_{A0}} \right) = \frac{1}{4 \cdot 2,5} \cdot \left(\frac{2}{3 \cdot 56 - 70} - \frac{1}{70} \right) = 6,122 \cdot 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$\frac{dp_A}{(-4) d\tau} = k_p \cdot p_A^2, \quad p_A = c_A RT$$

$$RT \cdot \frac{dc_A}{(-4) d\tau} = k_p \cdot (c_A \cdot RT)^2, \quad \frac{dc_A}{(-4) d\tau} = k_c \cdot c_A^2$$

$$k_p = 6,122 \cdot 10^{-4} \cdot (10^3 \text{ Pa})^{-1} \text{ h}^{-1} = 6,122 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$k_c = k_p \cdot RT = 6,122 \cdot 10^{-7} \cdot 8,314 \cdot 645 = 3,283 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1} = 3,283 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$$