Úloha 1-22 Integrální rovnice třetího řádu, stechiometrický poměr výchozích složek

V systému ideálních plynů probíhá při teplotě 313 K v uzavřeném reaktoru o konstantním objemu elementární reakce třetího řádu

$$B(g) + 2\,D(g) = 2\,R(g)$$

Pro teplotu 313 K je známa hodnoty rychlostní konstanty k_{cB} = 0,0013 m^6 mol^{-2} min^{-1}. Vypočítejte jak dlouho bude trvat, než při pokusu, na jehož počátku reaktor obsahoval složky B a D ve stechiometrickém poměru: p_{B0} = 45 kPa, p_{D0} = 90 kPa, klesne celkový tlak v reaktoru na hodnotu 95,4 kPa

[τ = 22 s]

Řešení:

Počáteční složení – stechiometrický poměr:

$$p_{B0} = 45\text{ kPa} =,\quad p_{D0} = 2\,p_{B0} = 90\text{ kPa}$$

Bilance:

$$c_B = c_{B0} - x = c_{B0} - c_{B0}\cdot\alpha = c_{B0}\cdot(1-\alpha)$$

$$c_D = c_{D0} - 2\,x = c_{D0} - 2\,\alpha\cdot c_{B0} = 2c_{B0} - 2\,\alpha\cdot c_{B0} = 2c_{B0}\cdot(1-\alpha)$$

$$c_R = 2\,x = 2\,\alpha\cdot c_{B0}$$

$$\Sigma c = c_{B0}\cdot(1-\alpha) + 2c_{B0}\cdot(1-\alpha) + 2c_{B0}\cdot\alpha = c_{B0}\cdot(3-\alpha)$$

$$p = \Sigma c\cdot \boldsymbol{RT} = c_{B0}\cdot(3-\alpha)\cdot\boldsymbol{RT} = p_{B0}\cdot(3-\alpha)$$

$$(\,p_{B0} = c_{B0}\cdot\boldsymbol{RT}\,)$$

p_1 =95,4 kPa = 9,54 · 10^4 Pa $\quad\Rightarrow\quad \alpha_1 = 3 - \dfrac{p_1}{p_{B0}} = 3 - \dfrac{95{,}4}{45} = 0{,}88$

Rychlostní rovnice:

k_{cB} je konstanta úměrnosti mezi rychlostí úbytku složky B a součinem koncentrací ($c_B\cdot c_D^2$):

$$-\frac{dc_B}{d\tau} = k_{cB}\cdot c_B\cdot c_D^2\ \text{, z bilance:}\quad dc_B = -c_{B0}\cdot d\alpha \qquad [1]$$

$$-(-\frac{c_{B0}\cdot d\alpha}{d\tau}) = k_{cB}\cdot c_{B0}\cdot(1-\alpha)\cdot\left[2\,c_{B0}\cdot(1-\alpha)\right]^2\ , \qquad [2]$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 4\cdot k_{cB}\cdot c_{B0}^2\cdot(1-\alpha)^3 = 4\cdot k_{cB}\cdot\left(\frac{p_{B0}}{\boldsymbol{RT}}\right)^2\cdot(1-\alpha)^3 \qquad [3]$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \underbrace{4\cdot 1{,}3\cdot 10^{-3}\cdot\left(\frac{45\cdot 10^3}{8{,}314\cdot 313}\right)^2}_{A}\cdot(1-\alpha)^3 = A\cdot(1-\alpha)^3\ , \qquad [4]$$

$$[A] = \left[(m^6\,mol^{-2}\,min^{-1})\left(\frac{\overbrace{\text{Pa}}^{J\,m^{-3}}}{(J\,K^{-1}\,mol^{-1})\cdot K}\right)^2 = min^{-1}\right]$$

$$\int_0^{\tau_1} d\tau = \frac{1}{A}\cdot\int_0^{\alpha_1}\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^3}$$

$$\tau_1 = -\frac{1}{(-2)}\cdot\frac{1}{A}\cdot\left[\frac{1}{(1-\alpha_1)^2} - 1\right]$$

$$\tau_1 = \frac{1}{2\cdot 1{,}555}\cdot\left[\frac{1}{(1-0{,}88)^2} - 1\right] = 22\text{ min}$$