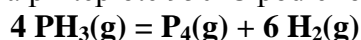


Úloha 2-10 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku

Rozklad fosfanu probíhá při teplotě 950°C podle rovnice



Při konstantním objemu byla tato reakce sledována měřením celkového tlaku v reakční nádobě, která na počátku obsahovala směs fosfanu a inertního plynu o molárním zlomku inertního plynu 0,1305. Z experimentální závislosti celkového tlaku na čase stanovte řád reakce (je celistvý) a rychlostní konstantu. Předpokládejte ideální chování plynné fáze.

τ /min	p /kPa
0	15,30
20	19,56
30	20,95
40	21,91
50	22,71
60	23,35
80	24,19

$$[n=1; k=0,0275 \text{ min}^{-1}]$$

Řešení

Bilance:

na počátku $x_{\text{inert}} = 0,1305 \Rightarrow p_{\text{inert}} = 0,1305 p_0$, $(p_{\text{PH}_3})_0 = 0,8695 p_0$

v čase τ $p_{\text{PH}_3} = (p_{\text{PH}_3})_0 - 4 y$

$$p_{\text{P}_4} = y$$

$$p_{\text{H}_2} = 6 y$$

$$p = p_{\text{PH}_3} + p_{\text{P}_4} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{inert}} = \underbrace{(p_{\text{PH}_3})_0 + p_{\text{inert}}}_{p_0} + 3 y \Rightarrow y = \frac{1}{3} (p - p_0)$$

$$p_{\text{PH}_3} = (p_{\text{PH}_3})_0 - 4 \cdot \frac{1}{3} (p - p_0) = (0,8695 + \frac{4}{3}) p_0 - \frac{4}{3} p$$

$$1. \text{ řád: } \ln \frac{(p_{\text{PH}_3})_0}{p_{\text{PH}_3}} = \ln \frac{(0,8695 p_0)}{\underbrace{(0,8695 + \frac{4}{3}) p_0 - \frac{4}{3} p}_{Y_1}} = k_{p1} \cdot \tau$$

$$2. \text{ řád: } \frac{1}{p_{\text{PH}_3}} - \frac{1}{(p_{\text{PH}_3})_0} = \frac{1}{\underbrace{(0,8695 + \frac{4}{3}) p_0 - \frac{4}{3} p}_{Y_2}} - \frac{1}{0,8695 p_0} = k_{p2} \cdot \tau$$

$$3. \text{ řád: } \frac{1}{(p_{\text{PH}_3})^2} - \frac{1}{(p_{\text{PH}_3})_0^2} = \frac{1}{\underbrace{((0,8695 + \frac{4}{3}) p_0 - \frac{4}{3} p)^2}_{Y_3}} - \frac{1}{(0,8695 p_0)^2} = k_{p3} \cdot 2 \cdot \tau$$

$$\delta_1 = 100 \cdot \frac{|\bar{k}_{p1} - k_{p1}|}{\bar{k}_{p1}}$$

$$\delta_2 = 100 \cdot \frac{|\bar{k}_{p2} - k_{p2}|}{\bar{k}_{p2}}$$

$$\delta_3 = 100 \cdot \frac{|\bar{k}_{p3} - k_{p3}|}{\bar{k}_{p3}}$$

τ	p	Y_1	$k_{p1} = Y_1/\tau$	δ_1	Y_2	$k_{p2} = Y_2/\tau$	δ_2	Y_3	$k_{p3} = Y_3/2\tau$	δ_3
min	kPa		min ⁻¹	%		kPa ⁻¹ min ⁻¹	%		kPa ⁻² min ⁻¹	%
0	15,3	0,00000			0,00000			0,00000		
20	19,56	0,55680	0,02784	1,32	0,05601	2,01174	66,93	0,01156	0,00287	46,67
30	20,95	0,83534	0,02784	1,34	0,09814	3,52457	42,06	0,02439	0,00346	35,77
40	21,91	1,08616	0,02715	1,18	0,14755	5,43372	10,68	0,04395	0,00404	24,91
50	22,71	1,35740	0,02715	1,20	0,21694	7,99113	31,36	0,07968	0,00499	7,44
60	23,35	1,64410	0,02740	0,28	0,31393	11,45671	88,32	0,14575	0,00636	18,10
80	24,19	2,21644	0,02771	0,83	0,61448	22,17892	264,57	0,46996	0,01059	96,70
průměr:			0,02748	1,02	průměr:	6,08357	83,99	průměr:	0,00539	38,27

Závislost Y_1 na čase je lineární (viz graf),
střední odchylka rychlostních konstant k_{p1} je
nejmenší (viz tabulka)

↓

reakce je prvního řádu

$$Y_1 = k_{p1} \cdot \tau = 0,0275 \cdot \tau$$

$$k_{p1} = 0,0275 \text{ min}^{-1}$$

