

Úloha 2-11 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku

Reakce $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g})$, probíhající při teplotě 300°C v plynné fázi, byla sledována měřením závislosti celkového tlaku na čase s těmito výsledky:

τ /min	p /Torr
0	55
1	60
2	64
4	73
8	84
10	89
20	102
30	107
40	108,5

- (a) Rozhodněte, zda reakce probíhá kinetikou prvního nebo druhého řádu a stanovte rychlostní konstantu (v jednotkách SI soustavy).
- (b) Při následujícím pokusu při stejné teplotě obsahoval reaktor na počátku kromě ethylaminu také amoniak o parciálním tlaku 10 Torr. Po jisté době, kdy bylo možno předpokládat, že veškerý ethylamin je již rozložen, byl naměřen celkový tlak 154 Torr. Určete, kolik procent původně přítomného ethylaminu se rozložilo za 15 minut od počátku reakce. Jaké jsou parciální tlaky ethylaminu, ethylenu a amoniaku v tomto okamžiku? Předpokládejte ideální chování plynné fáze.

[(a) $n=1$; $k = 0,0931 \text{ min}^{-1}$; (b) 75,5%; $p(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 2,376 \text{ kPa}$; $p(\text{NH}_3) = 8,558 \text{ kPa}$; $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 7,224 \text{ kPa}$]

Řešení

- (a) Vyjádření okamžitého tlaku ethylaminu ($A = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) pomocí celkového tlaku

Bilance: na počátku: $p_0 = p_{A0}$
 v čase τ : $p_A = p_{A0} - y$, ($y = x \text{ RT}$)
 $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = y$
 $p_{\text{NH}_3} = y$
 $p = p_A + p_{\text{C}_2\text{H}_4} + p_{\text{NH}_3} = p_{A0} + y \Rightarrow y = p - p_{A0}$
 $p_A = p_{A0} - p + p_{A0} = 2p_{A0} - p$

Integrovaná rovnice:

1. řád: $k_{p1} \cdot \tau = \ln \frac{p_{A0}}{p_A} = \ln \frac{p_{A0}}{2p_{A0} - p}$
 Y_1

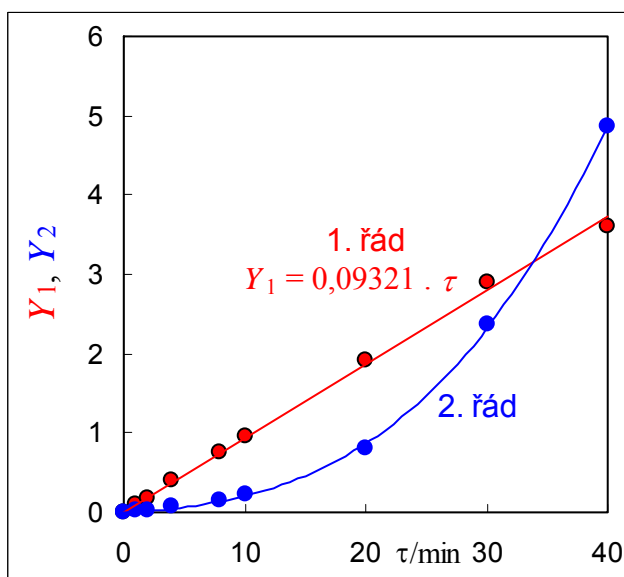
2. řád: $k_{p2} \cdot \tau = \frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A0}} = \frac{1}{(2p_{A0} - p)} - \frac{1}{p_{A0}}$
 Y_2

$$p(\text{kPa}) = \frac{p(\text{Torr})}{760} \cdot 101,325$$

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

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

τ	p	p	Y_1	$k_{p1} = Y_1/\tau$	δ_1	Y_2	$k_{p2} = Y_2/\tau$	δ_2
min	Torr	kPa		min^{-1}	%		$\text{kPa}^{-1} \text{ min}^{-1}$	%
0	55	7,33273	0,00000			0,00000		
1	60	7,999342	0,09531	0,09531	0,712	0,01364	0,01364	66,443
2	64	8,532632	0,17869	0,08935	5,591	0,02668	0,01334	67,172
4	73	9,732533	0,39642	0,09910	4,720	0,06634	0,01659	59,187
8	84	11,19908	0,74924	0,09365	1,038	0,15211	0,01901	53,213
10	89	11,86569	0,96281	0,09628	1,737	0,22080	0,02208	45,669
20	102	13,59888	1,92789	0,09639	1,857	0,80120	0,04006	1,425
30	107	14,26549	2,90872	0,09696	2,452	2,36383	0,07879	93,888
40	108,5	14,46548	3,60187	0,09005	4,850	4,86404	0,12160	199,221
průměr:				0,09464	2,870		0,04064	85,05



Závislost Y_1 na čase je lineární (viz graf), střední odchylka vypočtených rychlostních konstant k_{p1} je asi 30 krát menší než v případě k_{p2} (viz tabulka)

↓

reakce probíhá kinetikou prvního řádu

Z rovnice přímky pro 1. řád:

$$Y_1 = 0,09321 \cdot \tau \Rightarrow k_{p1} = 0,09321 \text{ min}^{-1}$$

(b) Výpočet parciálních tlaků složek v $\tau = 15 \text{ min}$

na počátku: $p_0 = p_{A0} + (p_{\text{NH}_3})_0$, $(p_{\text{NH}_3})_0 = 10 \text{ Torr}$

p_{A0} vypočteme z hodnoty $p_\infty = 154 \text{ Torr}$:

$$\text{Balance: } p_A = p_{A0} - y, \quad p_{A\infty} = 0 = p_{A0} - y_\infty \Rightarrow y_\infty = p_{A0}$$

$$p_{\text{C}_2\text{H}_4} = y$$

$$p_{\text{NH}_3} = (p_{\text{NH}_3})_0 + y$$

$$p = p_A + p_{\text{C}_2\text{H}_4} + p_{\text{NH}_3}$$

$$= p_{A0} + (p_{\text{NH}_3})_0 + y \Rightarrow y = p - p_{A0} - (p_{\text{NH}_3})_0$$

$$y_\infty = p_{A0} = p_\infty - p_{A0} - (p_{\text{NH}_3})_0$$

$$p_{A0} = \frac{1}{2} [p_\infty - (p_{\text{NH}_3})_0] = \frac{1}{2} \cdot (154 - 10)$$

$$= 72 \text{ Torr} = 9,5992 \text{ kPa}$$

$$\ln \frac{p_{A0}}{p_A} = k_{p1} \cdot \tau$$

$$\tau = 15 \text{ min}$$

$$p_A = p_{A0} \cdot \exp(-k_{p1} \cdot \tau) = 9,6 \cdot \exp(-0,09321 \cdot 15) = 2,3752 \text{ kPa}$$

$$y = p_{A0} - p_A = 9,6 - 2,3752 = 7,2277 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{C}_2\text{H}_4} = y = 7,2277 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{NH}_3} = (p_{\text{NH}_3})_0 + y = 1,3332 + 7,2277 = 8,5609 \text{ kPa}$$