Úloha 2-29 Stanovení dílčích řádů reakce

Při redukci látky A, probíhající podle stechiometrické rovnice

$$\mathbf{2\ A(g) + 2\ H_2(g) = R(g) + 2\ H_2O(g)\ ,}$$

byl při konstantním objemu sledován celkový tlak v závislosti na čase. Při teplotě 950 K byla získána tato data:

1. p_{A0} = 53,3 kPa		2. $(p_{H_2})_0$ = 43,9 kPa	
$(p_{H_2})_0$ / kPa	$(-\mathrm{d}p/\mathrm{d}\tau)_0$ / kPa s^{-1}	p_{A0} / kPa	$(-\mathrm{d}p/\mathrm{d}\tau)_0$ / kPa s^{-1}
38,6	1,3	47,98	1,2
18,7	0,63	19,59	0,2

Určete řády reakce vzhledem k jednotlivým složkám, celkový řád reakce a rychlostní konstanty pro rychlostní rovnici $-\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}\tau = k_{pA} \cdot p_A^{\alpha} \cdot p_{H2}^{\beta}$ a pro rychlostní rovnici $-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}\tau = k_{cA} \cdot c_A^{\alpha} \cdot c_{H2}^{\beta}$.

[$\alpha = 2$; $\beta = 1$; $n = 3$; $k_{pA} = 2{,}373 \cdot 10^{-5}$ kPa^{-2} s^{-1}; $k_{cA} = 1{,}48 \cdot 10^{-3}$ (mol m^{-3})$^{-2}$ s^{-1}]

Řešení

$$-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}\tau} = k_{pA} \cdot p_A^{\alpha} \cdot p_{H2}^{\beta}$$

Vyjádření rychlosti reakce pomocí časové změny celkového tlaku

Bilance

$$\begin{aligned}
p_A &= p_{A0} - 2\,x\,\boldsymbol{R}T = p_{A0} - 2\,y \quad (y = x\,\boldsymbol{R}T) \\
p_{H2} &= (p_{H2})_0 - 2\,y \\
p_R &= y \\
p_{H2O} &= 2\,y \\
p &= p_{A0} + (p_{H2})_0 - y \\
\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\tau} &= -\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\tau} \\
-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}\tau} &= 2\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\tau} = -2\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\tau} \\
-2\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\tau} &= k_{pA} \cdot p_A^{\alpha} \cdot p_{H2}^{\beta}
\end{aligned}$$

Počáteční rychlost:

$$\left(-\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\tau}\right)_0 = \frac{k_{pA}}{2} \cdot p_{A0}^{\alpha} \cdot (p_{H_2})_0^{\beta} = k \cdot p_{A0}^{\alpha} \cdot (p_{H_2})_0^{\beta}$$

1. p_{A0} = konst. = 53,3 kPa

$$\begin{aligned}
1{,}3 &= k \cdot 53{,}3^{\alpha} \cdot 38{,}6^{\beta} \\
0{,}63 &= k \cdot 53{,}3^{\alpha} \cdot 18{,}7^{\beta}
\end{aligned}$$

$$\beta = \frac{\ln \frac{1{,}3}{0{,}63}}{\ln \frac{38{,}5}{18{,}7}} = 1{,}0031 \ ; \quad \beta = 1$$

2. $(p_{H_2})_0$ = 43,9 kPa , $\beta = 1$

$$\begin{aligned}
1{,}2 &= k \cdot 48^{\alpha} \cdot 43{,}9 \\
0{,}2 &= k \cdot 19{,}59^{\alpha} \cdot 43{,}9
\end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{\ln \frac{1{,}2}{0{,}2}}{\ln \frac{48}{19{,}59}} = 1{,}99936 \ ; \quad \alpha = 2$$

$$n = \alpha + \beta = 2 + 1 = 3$$

Výpočet rychlostní konstanty:

$$k_{pA} = \frac{2\cdot\left(-\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\tau}\right)}{p_A^2 \cdot p_{H2}} = \frac{2\cdot 1,3}{53,3^2 \cdot 38,6} = 2,3710 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-2}\ s^{-1}}$$

$$= \frac{2\cdot 0,63}{53,3^2 \cdot 18,7} = 2,37178 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-2}\ s^{-1}}$$

$$= \frac{2\cdot 1,2}{47,98^2 \cdot 43,9} = 2,3748 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-2}\ s^{-1}}$$

$$= \frac{2\cdot 0,2}{19,59^2 \cdot 43,9} = 2,37425$$

průměrná hodnota $k_{pA} = 2,373 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-2}\ s^{-1}} = 2,373 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{Pa^{-2}\ s^{-1}}$

Výpočet k_{cA}

$$-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}\tau} = k_{pA} \cdot p_A^2 \cdot p_{H2} \quad , \quad p_i = c_i \cdot \boldsymbol{R}T$$

$$-\frac{\boldsymbol{R}T\ \mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}\tau} = k_{pA} \cdot \underbrace{(\boldsymbol{R}T)^2 \cdot c_A^2 \cdot \boldsymbol{R}T) \cdot p_{H2}}_{-\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}\tau} = k_{cA} \cdot c_A^2 \cdot c_{H2}}$$

$$k_{cA} = k_{pA} \cdot (\boldsymbol{R}T)^2 = 2,373 \cdot 10^{-11} \cdot (8,314 \cdot 950)^2$$

$$k_{cA} = 1,4803 \cdot 10^{-3}\ (\mathrm{mol\ m^{-3}})^{-2}\ \mathrm{s^{-1}}$$

$$\left[(\mathrm{Pa^{-2}\ s^{-1}}) \cdot (\mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}\ K})^2 = (\mathrm{N^{-2}\ m^4\ s^{-1}}) \cdot (\mathrm{N^2\ m^2\ mol^{-2}}) = \mathrm{m^6\ mol^{-2}\ s^{-1}}\right]$$