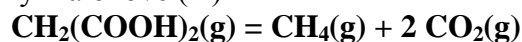


Úloha 2-12 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku

Průběh rozkladu kyseliny malonové (A)



byl sledován měřením časové závislosti celkového tlaku za konstantního objemu. Získaná data jsou uvedena v přiložené tabulce. Na základě těchto dat rozhodněte, je-li sledovaná reakce prvního nebo druhého řádu, vypočítejte hodnotu rychlostní konstanty (v jednotkách SI soustavy) a rychlost reakce v okamžiku $\tau = 1200$ s od počátku reakce.

τ /s	p /Torr
600	188
1200	218
2100	259
3360	305
∞	453

$$[n=1; k=2,117 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}; dp(\text{CH}_2(\text{COOH})_2)/d\tau = -3,33 \cdot 10^{-3} \text{ kPa s}^{-1}]$$

Řešení

Vyjádření vztahu mezi okamžitým tlakem A ($= \text{CH}_2(\text{COOH})_2$) a celkovým tlakem

$$\text{Bilance: } p_A = p_{A0} - y = p_{A0} - \frac{1}{2} (p - p_{A0}) = \frac{3p_{A0} - p}{2}$$

$$(y = x \text{ RT}) \quad p_{\text{CH}_4} = y$$

$$p_{\text{CO}_2} = 2y$$

$$p = p_A + p_{\text{CH}_4} + p_{\text{CO}_2} = p_{A0} + 2y \Rightarrow y = \frac{1}{2} (p - p_{A0})$$

Výpočet tlaku A na počátku

Po úplném rozkladu (pro $\tau \rightarrow \infty$)

$$p_{A\infty} = 0 = p_{A0} - y_\infty$$

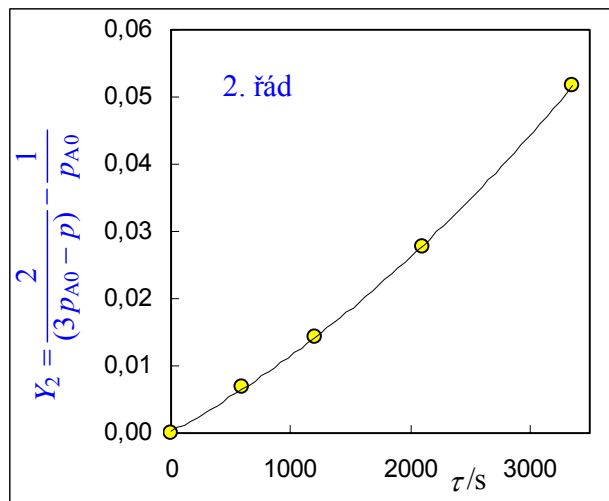
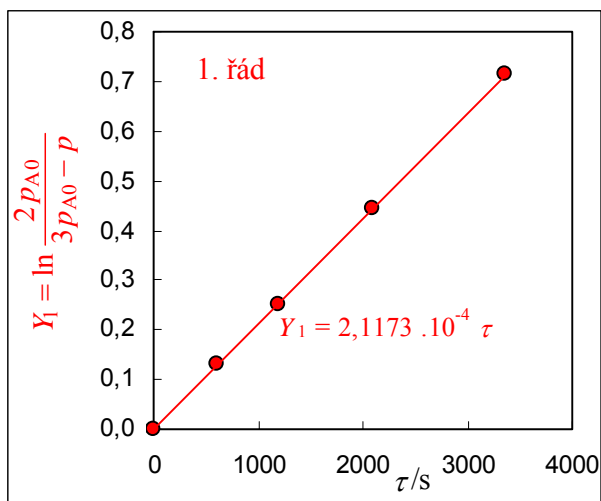
$$\Rightarrow p_{A0} = y_\infty = \frac{1}{2} (p_\infty - p_{A0}) \Rightarrow p_{A0} = \frac{p_\infty}{3} = \frac{453}{3} = 151 \text{ Torr}$$

$$1. \text{ řád: } k_{p1} \cdot \tau = \ln \frac{p_{A0}}{p_A} = \ln \frac{2p_{A0}}{3p_{A0} - p}$$

$$Y_1 = \frac{2}{(3p_{A0} - p)} - \frac{1}{p_{A0}} \quad Y_2 = \ln \frac{2p_{A0}}{3p_{A0} - p} \quad 2. \text{ řád: } k_{p2} \cdot \tau = \frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A0}} = \frac{2}{(3p_{A0} - p)} - \frac{1}{p_{A0}}$$

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

τ	p	p	Y_1	$k_{p1} = Y_1 / \tau$	δ_1	Y_2	$k_{p2} = Y_2 / \tau$	δ_2
s	Torr	kPa		s^{-1}	%		$\text{kPa}^{-1}\text{s}^{-1}$	%
0	151	20,1317	0,00000			0,00000		
600	188	25,0646	0,13070	2,1783E-04	2,522	0,00694	1,1559E-05	10,933
1200	218	29,0643	0,25084	2,0903E-04	1,617	0,01416	1,1802E-05	9,063
2100	259	34,5305	0,44257	2,1075E-04	0,811	0,02765	1,3168E-05	1,465
3360	305	40,6633	0,71321	2,1227E-04	0,095	0,05169	1,5383E-05	18,531
průměr:				2,1247E-04	1,261	průměr:	1,2978E-05	10,00



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

↓

reakce probíhá kinetikou prvního řádu

$$Y_1 = \ln \frac{2p_{A0}}{3p_{A0} - p} = k_{p1} \cdot \tau = 2,1173 \cdot 10^{-4} \cdot \tau$$

$$k_{p1} = 2,1173 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Rychlost reakce v okamžiku od počátku reakce

$$\ln \frac{p_{A0}}{p_A} = k_{p1} \cdot \tau = 2,1173 \cdot 10^{-4} \cdot 1200 = 0,254076 \quad , \quad (p_{A0} = 20,131 \text{ kPa})$$

$$\frac{p_{A0}}{p_A} = 1,28927 \quad , \quad p_A = \frac{20,1317}{1,28927} = 15,6148 \text{ kPa}$$

$$\text{Rychlost reakce: } -\frac{dp_A}{d\tau} = k_p \cdot p_A = 2,1173 \cdot 10^{-4} \cdot 15,6148 = 3,306 \cdot 10^{-3} \text{ kPa s}^{-1}$$