

Úloha 2-22 Dílčí řády reakce – obecná diferenciální metoda

Iontová reakce



je prvního řádu vzhledem k A. Zjistěte řád reakce vzhledem k D, znáte-li tyto údaje:

Při počátečních koncentracích $c_{\text{A}0} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ a $c_{\text{D}0} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ byla naměřena závislost rychlosti změny odporu reagujícího systému na stupni přeměny klíčové složky:

$$[\delta = 2]$$

$10^4 \text{ d}(1/R)/\text{d}\tau$	α
(S min ⁻¹)	
1,24	0,10
1,09	0,15
0,94	0,20
0,822	0,25
0,705	0,30
0,603	0,35

Řešení

Diferenciální rychlostní rovnice

$$-\frac{\text{d}c_{\text{A}}}{\text{d}\tau} = -\frac{\text{d}c_{\text{D}}}{2 \text{d}\tau} = k_{\text{c}} \cdot c_{\text{A}} \cdot c_{\text{D}}^{\delta}$$

Bilance: Poměr počátečních koncentrací $c_{\text{D}0}/c_{\text{A}0} = 0,0032/0,0054 = 0,5926$ je menší než stechiometrický \Rightarrow D je klíčová složka

$$\alpha = \frac{c_{\text{D}0} - c_{\text{D}}}{c_{\text{D}0}} \Rightarrow c_{\text{D}} = c_{\text{D}0} - \alpha \cdot c_{\text{D}0} \quad \text{d}c_{\text{D}} = -c_{\text{D}0} \cdot \text{d}\alpha;$$

$$c_{\text{A}} = c_{\text{A}0} - 0,5 \alpha \cdot c_{\text{D}0} \quad \text{d}c_{\text{A}} = -0,5 c_{\text{D}0} \cdot \text{d}\alpha$$

$$c_{\text{S}} = c_{\text{N}} = c_{\text{B}} = 0,5 \alpha \cdot c_{\text{D}0}$$

$$c_{\text{D}0} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\text{d}\alpha}{\text{d}\tau} = k_{\text{c}} \cdot (c_{\text{A}0} - 0,5 \cdot c_{\text{D}0} \cdot \alpha) \cdot (c_{\text{D}0} - c_{\text{D}0} \cdot \alpha)^{\delta}$$

Vyjádření rychlosti reakce $\text{d}\alpha/\text{d}\tau$ pomocí časové změny $1/R$

$$\begin{aligned} \kappa = \frac{C}{R} &= \sum \kappa_i = (\lambda_{\text{D}} \cdot c_{\text{D}0} + \lambda_{\text{A}} \cdot c_{\text{A}0}) + \\ &+ 0,5 \alpha \cdot c_{\text{D}0} \cdot \lambda_{\text{S}} + 0,5 \alpha \cdot c_{\text{D}0} \cdot \lambda_{\text{N}} + 0,5 \alpha \cdot c_{\text{D}0} \cdot \lambda_{\text{B}} - \alpha \cdot c_{\text{D}0} \cdot \lambda_{\text{D}} - 0,5 \cdot \alpha \cdot c_{\text{D}0} \cdot \lambda_{\text{A}} \\ &= (\lambda_{\text{D}} \cdot c_{\text{D}0} + \lambda_{\text{A}} \cdot c_{\text{A}0}) + \alpha \cdot [0,5 \cdot c_{\text{D}0} \cdot (\underbrace{\lambda_{\text{S}} + \lambda_{\text{N}} + \lambda_{\text{B}} - 2\lambda_{\text{D}} - \lambda_{\text{A}}}_{\Delta\lambda})] \end{aligned}$$

(C – konstanta nádoby)

$$\frac{\text{d}\kappa}{\text{d}\tau} = C \cdot \frac{\text{d}(1/R)}{\text{d}\tau} = \frac{\text{d}\alpha}{\text{d}\tau} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot c_{\text{D}0} \cdot \Delta\lambda\right) \Rightarrow \boxed{\frac{\text{d}\alpha}{\text{d}\tau} = \frac{2 \cdot C}{(c_{\text{D}0} \cdot \Delta\lambda)} \cdot \frac{\text{d}(1/R)}{\text{d}\tau}}$$

$$\cancel{c_{\text{D}0}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{2 \cdot C}{(\cancel{c_{\text{D}0}} \cdot \Delta\lambda)} \cdot \frac{\text{d}(1/R)}{\text{d}\tau} = k_{\text{c}} \cdot (c_{\text{A}0} - 0,5 \cdot c_{\text{D}0} \cdot \alpha) \cdot (c_{\text{D}0} - c_{\text{D}0} \cdot \alpha)^{\delta}$$

$$\frac{\text{d}(1/R)}{\text{d}\tau} = \underbrace{k_{\text{c}} \cdot \frac{(\Delta\lambda)}{C}}_k \underbrace{(c_{\text{A}0} - 0,5 \cdot c_{\text{D}0} \cdot \alpha) \cdot (c_{\text{D}0} - c_{\text{D}0} \cdot \alpha)^{\delta}}_{f(\alpha)}$$

$$\frac{\text{d}(1/R)}{\text{d}\tau} = \underbrace{k_{\text{c}} \cdot \frac{(\Delta\lambda)}{C}}_k \cdot \underbrace{c_{\text{D}0}^{\delta+1} \left(\frac{c_{\text{A}0}}{c_{\text{D}0}} - 0,5 \cdot \alpha\right) \cdot (1 - \alpha)^{\delta}}_{f(\alpha)}$$

$$\frac{\text{d}(1/R)}{\text{d}\tau} = r \quad , \quad k = \frac{r}{f(\alpha)}$$

Předpokládáme, že: 1. $\delta = 1$, 2. $\delta = 2$, do grafu vynášíme r proti $f_1(\alpha)$, resp. $f_2(\alpha)$

$r = 10^4 \frac{d(1/R)}{d\tau}$ (S min ⁻¹)	α	$f_1(\alpha)$ $\delta = 1$	$f_2(\alpha)$ $\delta = 2$	k_1 $\delta = 1$	k_2 $\delta = 2$	$100 \cdot \frac{ \bar{k}_1 - k_1 }{\bar{k}_1}$	$100 \cdot \frac{ \bar{k}_2 - k_2 }{\bar{k}_2}$
1,24	0,1	1,4738	1,3264	0,8414	0,9349	16,14	0,02
1,09	0,15	1,3706	1,1650	0,7953	0,9356	9,78	0,06
0,94	0,2	1,2700	1,0160	0,7402	0,9252	2,17	1,05
0,822	0,25	1,1719	0,8789	0,7014	0,9353	3,18	0,02
0,705	0,30	1,0763	0,7534	0,6551	0,9358	9,58	0,08
0,603	0,35	0,9831	0,6390	0,6134	0,9436	15,33	0,92
0		0	0				
průměr \bar{k}				0,7244	0,9351	9,36	0,36

Závislost r na $f_2(\alpha)$ je lineární, střední odchylka vypočtených hodnot k_2 od průměru je 26 krát menší než konstant k_1

↓

řád reakce vzhledem ke složce D je $\delta = 2$

Rychlostní rovnice:

$$10^4 \frac{d(1/R)}{d\tau} = 0,9341 \cdot \left(\frac{c_{A0}}{c_{D0}} - 0,5 \cdot \alpha \right) \cdot (1 - \alpha)^2$$

