

Úloha 2-8 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku

Sloučenina XY_3 se v toluenu rozkládá podle rovnice



Průběh reakce při 30°C byl sledován měřením celkového tlaku systému v závislosti na čase (tlak v čase $\tau = 0$ je roven tlaku páry rozpouštědla, který má při 30°C hodnotu 4,9 kPa). Stanovte řád reakce a rychlostní konstantu (řád reakce je celistvý).

τ	p /kPa
30 s	63,5
1 min	79,3
2 min	90,8
6 min	100,8
0,2 h	103,6
0,35 h	104,9
∞	106,65

$$[n = 2; k_c = 3,337 \cdot 10^{-2} \text{ kPa}^{-1} \text{ min}^{-1}]$$

Řešení

Předpokládáme: 1. první řád: $k_{p1} \cdot \tau = \ln \frac{(p_{XY3})_0}{p_{XY3}}$

nebo 2. druhý řád: $k_{p2} \cdot \tau = \frac{1}{p_{XY3}} - \frac{1}{(p_{XY3})_0}$

Vyjádření p_{XY3} a $(p_{XY3})_0$ pomocí celkového tlaku

Bilance: $y = x RT$, $p_0 = 4,9$ kPa (tlak páry toluenu)

$$p_{XY3} = (p_{XY3})_0 - y$$

$$p_{X_2Y} = 0,5 y$$

$$p_{Y_2} = 1,25 y$$

$$p = p_0 + p_{X_2Y} = p_0 + 1,25 y \Rightarrow y = 0,8 (p - p_0)$$

Hypotetický tlak XY_3 na počátku:

$$\tau \rightarrow \infty \dots (p_{XY3})_{\infty} = 0 = (p_{XY3})_0 - y_{\infty}$$



$$y_{\infty} = (p_{XY3})_0 = 0,8 (p_{\infty} - p_0) = 0,8 \cdot (106,65 - 4,9) = 81,4 \text{ kPa}$$

$$p_{XY3} = (p_{XY3})_0 - 0,8 (p - p_0)$$

(b) 1. řád: $k_{p1} \cdot \tau = \ln \frac{(p_{XY3})_0}{p_{XY3}} = \ln \underbrace{\frac{(p_{XY3})_0}{(p_{XY3})_0 - 0,8(p - p_0)}}_{Y_1}$

2. řád: $k_{p2} \cdot \tau = \frac{1}{p_{XY3}} - \frac{1}{(p_{XY3})_0} = \frac{1}{\underbrace{(p_{XY3})_0 - 0,8(p - p_0)}_{Y_2}} - \frac{1}{(p_{XY3})_0}$

τ		p	Y_1	$k_{p1} = \frac{Y_1}{\tau}$	δ_1	Y_2	$k_{p2} = \frac{Y_2}{\tau}$	δ_2
	min	kPa		min ⁻¹	%		kPa ⁻¹ min ⁻¹	%
30 s	0,5	63,5	0,85784	1,7157	109,2	0,01668	0,03337	0,00
1 min	1	79,3	1,31380	1,3138	60,2	0,03342	0,03342	0,16
2 min	2	90,8	1,85935	0,9297	13,4	0,06658	0,03329	0,23
6 min	6	100,8	2,85608	0,4760	42,0	0,20139	0,03357	0,60
0,2 h	12	103,6	3,50738	0,2923	64,4	0,39755	0,03313	0,71
0,35 h	21	104,9	4,06290	0,1935	76,4	0,70200	0,03343	0,19
∞		106,65						
průměr			0,8202	60,9 %	průměr	0,03337	0,31 %	

Závislost Y_2 na čase je lineární, střední odchylka rychlostních konstant k_{p2} je asi 200 krát menší než v případě k_{p1} (viz tabulka)

↓

reakce je druhého řádu

$$Y_2 = 0,03337 \cdot \tau = k_{p2} \cdot \tau$$

$$k_{p2} = 0,03337 \text{ kPa}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

