

Úloha 2-18 Řád reakce a rychlostní konstanta metodou zlomkových časů

Organická kyselina RCOOH se v plynné fázi rozkládá podle rovnice



Při různých počátečních tlacích byla měřena doba potřebná ke zreagování 1/3 původně přítomné kyseliny. Určete řád reakce a rychlostní konstantu.

p_0 /kPa	$\tau_{1/3}$ s/
2	95,7
4	47,8
6	31,9
10	19,2
12,5	15,3
15	12,9
17,5	10,9
20	9,58

$$[n = 2; k_p = 2,616 \cdot 10^{-3} \text{ kPa}^{-1} \text{ s}^{-1}]$$

Řešení

$$\tau_{1/3} : \text{zreaguje } 1/3 c_{A0} \Rightarrow x = 1/3 c_{A0}, x \cdot RT = 1/3 p_{A0}$$

$$p_A = p_{A0} - x \cdot RT = p_{A0} - 1/3 p_{A0} = 2/3 p_{A0}$$

Dosazení do obecné rovnice pro n -tý řád ($v_A = -1$)

$$p_A^{1-n} - p_{A0}^{1-n} = |v_A| \cdot k_p \cdot (n-1) \cdot \tau$$

$$k_p \cdot (n-1) \cdot \tau_{1/3} = \left(\frac{2}{3} p_{A0}\right)^{1-n} - p_{A0}^{1-n} = \left(\left(\frac{2}{3}\right)^{1-n} - 1\right) p_{A0}^{1-n}$$

$$\tau_{1/3} = \frac{\left(\frac{2}{3}\right)^{1-n} - 1}{k_p \cdot (n-1)} \cdot p_{A0}^{1-n}$$

$$\ln \tau_{1/3} = \underbrace{(1-n)}_{\text{směrnice}} \cdot \ln c_{A0} + \underbrace{\ln \left[\frac{\left(\frac{2}{3}\right)^{1-n} - 1}{k_p \cdot (n-1)} \right]}_{\text{úsek}}$$

z grafu:

$$\ln \tau_{1/3} = -0,9988 \cdot \ln p_{A0} + 5,2530$$

$$1 - n = -0,9988 \cong 1 \Rightarrow n = 2$$

$$\ln \left[\frac{\left(\frac{2}{3}\right)^{1-2} - 1}{k_p \cdot (2-1)} \right] = 5,253$$

$$k_p = \frac{\left(\frac{2}{3}\right)^{-1} - 1}{191,1388} = 2,616 \cdot 10^{-3} \text{ kPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\left[k_p \right] = \left[\frac{\left(\frac{2}{3}\right)^{-1} - 1}{\tau_{1/3}} \cdot p_{A0}^{-1} \right] = \left[\frac{\text{kPa}^{-1}}{\text{s}} \right]$$

p_0 /kPa	$\tau_{1/3}$ s/	$\ln p_0$	$\ln \tau_{1/3}$
2	95,7	0,693147	4,561218
4	47,8	1,386294	3,867026
6	31,9	1,791759	3,462606
10	19,2	2,302585	2,95491
12,5	15,3	2,525729	2,727853
15	12,9	2,70805	2,557227
17,5	10,9	2,862201	2,388763
20	9,58	2,995732	2,259678

