

Úloha 2-20 Dílčí řady reakce, izolační metoda

Reakce $\text{X(g)} + \text{Y(g)} = \nu_{\text{R}} \text{R(g)}$ probíhá v ideálním plynném systému. Z výsledků experimentů za konstantní teploty a objemu, uvedených v následující tabulce, určete řady reakce vzhledem k jednotlivým složkám, napište rychlostní rovnici a vypočítejte hodnotu rychlostní konstanty.

$p_{\text{X}0} = 16 \text{ kPa}$		$p_{\text{Y}0} = 130 \text{ kPa}$	
$p_{\text{Y}0} / \text{Pa}$	$\tau_{1/2} / \text{s}$	$p_{\text{X}0} / \text{Pa}$	$\tau_{1/2} / \text{s}$
200	22,7	3	7360
130	18,3	6	5200

$$\left[-\frac{dp_{\text{X}}}{d\tau} = -\frac{dp_{\text{Y}}}{d\tau} = \frac{dp_{\text{R}}}{\nu_{\text{R}} d\tau} = k_p \cdot p_{\text{X}}^{1,5} \cdot p_{\text{Y}}^{0,5}; k_p = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \right]$$

Řešení

1. konstantní $p_{\text{X}0} = 16 \text{ kPa} = 1,6 \cdot 10^4 \text{ Pa}$

$$-\frac{dp_{\text{X}}}{d\tau} = -\frac{dp_{\text{Y}}}{d\tau} = \frac{dp_{\text{R}}}{\nu_{\text{R}} d\tau} = \underbrace{k_p \cdot p_{\text{X}0}^{\alpha} \cdot p_{\text{Y}}^{\beta}}_{k'_p} = k'_p \cdot p_{\text{Y}}^{\beta} \quad \left[k'_p \right] = \left[\frac{\text{Pa s}^{-1}}{\text{Pa}^{\beta}} = \text{Pa}^{1-\beta} \text{ s}^{-1} \right]$$

$$\text{poločas: } \tau_{1/2} = \frac{2^{\beta-1} - 1}{k'_p \cdot (\beta - 1)} \cdot p_{\text{Y}0}^{1-\beta} \Rightarrow 1 - \beta = \frac{\ln \frac{(\tau_{1/2})_1}{(\tau_{1/2})_2}}{\ln \frac{(p_{\text{Y}0})_1}{(p_{\text{Y}0})_2}} = \frac{\ln \frac{22,7}{18,3}}{\ln \frac{200}{130}} = 0,50017 \Rightarrow \beta = 0,5$$

$$\frac{2^{0,5-1} - 1}{k'_p \cdot (0,5 - 1)} = \frac{(\tau_{1/2})_1}{(p_{\text{Y}0})_1^{0,5}} = \frac{22,7}{200^{0,5}} = 1,60513$$

$$k'_p = \frac{2^{-0,5} - 1}{1,60513 \cdot (-0,5)} = 0,364946 \text{ Pa}^{0,5} \text{ s}^{-1}$$

2. konstantní $p_{\text{Y}0} = 130 \text{ kPa} = 1,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$$-\frac{dp_{\text{X}}}{d\tau} = -\frac{dp_{\text{Y}}}{d\tau} = \frac{dp_{\text{R}}}{\nu_{\text{R}} d\tau} = \underbrace{k_p \cdot p_{\text{Y}0}^{\beta} \cdot p_{\text{X}}^{\alpha}}_{k''_p} = k''_p \cdot p_{\text{X}}^{\alpha} \quad \left[k''_p \right] = \left[\frac{\text{Pa s}^{-1}}{\text{Pa}^{\alpha}} = \text{Pa}^{1-\alpha} \text{ s}^{-1} \right]$$

$$\text{poločas: } \tau_{1/2} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{k''_p \cdot (\alpha - 1)} \cdot p_{\text{X}0}^{1-\alpha} \Rightarrow 1 - \alpha = \frac{\ln \frac{(\tau_{1/2})_1}{(\tau_{1/2})_2}}{\ln \frac{(p_{\text{X}0})_1}{(p_{\text{X}0})_2}} = \frac{\ln \frac{7360}{5200}}{\ln \frac{3}{6}} = -0,5 \Rightarrow \alpha = 1,5$$

$$\frac{2^{1,5-1} - 1}{k''_p \cdot (1,5 - 1)} = \frac{(\tau_{1/2})_1}{(p_{\text{X}0})_1^{(1-1,5)}} = \frac{7360}{3^{(-0,5)}} = 12747,89$$

$$k''_p = \frac{2^{0,5} - 1}{12747,89 \cdot (0,5)} = 6,49854 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-0,5} \text{ s}^{-1}$$

$$k'_p = 0,36495 = k_p \cdot p_{\text{X}0}^{\alpha} = k_p \cdot (1,6 \cdot 10^4)^{1,5} \Rightarrow k_p = \frac{0,36495}{(1,6 \cdot 10^4)^{1,5}} = 1,80324 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\left[k_p \right] = \left[\frac{\text{Pa}^{0,5} \text{ s}^{-1}}{\text{Pa}^{1,5}} = \text{Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \right]$$

$$k_p'' = 6,49854 \cdot 10^{-5} = k_p \cdot p_{Y0}^\beta = k_p \cdot (1,3 \cdot 10^5)^{0,5} \Rightarrow k_p = \frac{6,49854 \cdot 10^{-5}}{(1,3 \cdot 10^5)^{0,5}} = 1,80237 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$[k_p] = \left[\frac{\text{Pa}^{-0,5} \text{ s}^{-1}}{\text{Pa}^{0,5}} = \text{Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \right]$$

střední hodnota $k_p = 1,803 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Rychlostní rovnice:

$$-\frac{dp_X}{d\tau} = -\frac{dp_Y}{d\tau} = \frac{dp_R}{\nu_R d\tau} = k_p \cdot p_X^{1,5} \cdot p_Y^{0,5}$$