Úloha 2-3 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku

τ /h	p/kPa
0,126	84,5
0,266	99,7
0,346	106,7
0,424	112,4
0,564	120,8
0,683	126,7
∞	146,7

Oxid dusičný se rozkládá v kapalném tetrachlormethanu za uvolňování kyslíku:

N_2O_5 (v kapalném CCl_4) = N_2O_4 (v kapalném CCl_4) + O_2 (g)

Průběh reakce byl sledován při teplotě 45°C měřením celkového tlaku reagujícího systému. Tlak na počátku není nulový, je roven tlaku páry CCl_4. Byla naměřena data uvedená v tabulce. Stanovte

(a) řád reakce,
(b) rychlostní konstantu,
(c) tlak v systému na počátku reakce (předpokládejte ideální chování plynné fáze)

[(a) $n = 1$, (b) $k_1 = 2{,}028\ \mathrm{h}^{-1}$, (c) $p_0 = 66{,}14$ kPa]

Řešení:

$$N_2O_5 = N_2O_4 + O_2\,(g)$$
$$\text{(A)} \quad \text{(B)} \quad \text{(C)}$$

Předpoklad: 1. řád

$$\ln\frac{p_{A0}}{p_A} = k_1\cdot\tau$$

2. řád

$$\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A0}} = k_2\cdot\tau$$

Vyjádření okamžitého parciálního tlaku p_A pomocí celkového tlaku p:

$p = p_{CCl_4} + p_C$ (A a B v plynné fázi nejsou)

$p_{CCl_4} = p_0$ - máme vypočítat

Bilance: $n_A = n_{A0} - x$

hypotetický $p_A = n_{A0}(1-\alpha)\cdot\dfrac{\boldsymbol{R}T}{V} = p_{A0}\cdot(1-\alpha)$

$$n_B = n_{A0}\cdot\alpha \qquad p_{A0} = n_{A0}\frac{\boldsymbol{R}T}{V}$$

$$n_C = 0{,}5\, n_{A0}\cdot\alpha$$

$$\Sigma n = n_{CCl_4} + n_C = n_{CCl_4} + 0{,}5\, n_{A0}\cdot\alpha$$

$$p = \Sigma n\cdot\frac{\boldsymbol{R}T}{V} = n_{CCl_4}\cdot\frac{\boldsymbol{R}T}{V} + 0{,}5\, n_{A0}\cdot\alpha\cdot\frac{\boldsymbol{R}T}{V} = p_0 + 0{,}5\cdot p_{A0}\cdot\alpha$$

pro τ→∞ $\alpha = 1,\quad p_\infty = p_0 + 0{,}5\cdot p_{A0} \quad\Rightarrow\quad p_{A0} = 2(p_\infty - p_0)$

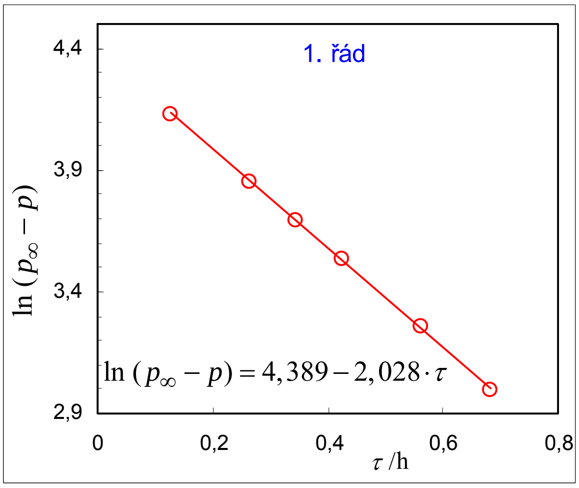
pro τ $\alpha = \dfrac{2p - p_0}{p_{A0}}$

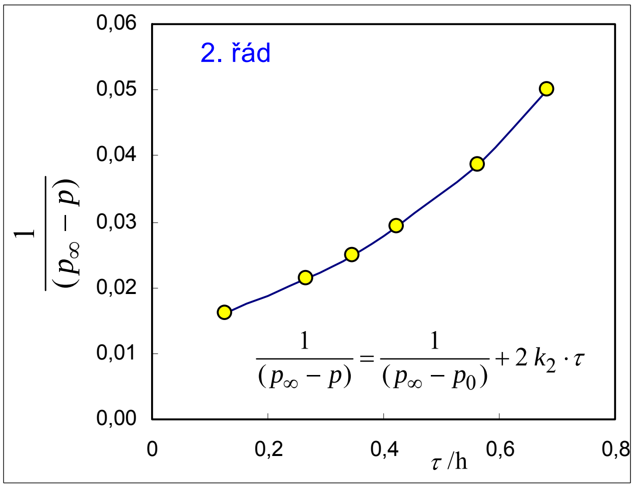
a $$p_A = p_{A0}\cdot\left(1 - \frac{2p - 2p_0}{p_{A0}}\right) = p_{A0} - 2p + 2p_0) = 2p_\infty - 2p_0 - 2p + 2p_0 = 2(p_\infty - p)$$

Výpočet z experimentálních dat:

1. řád	2. řád
$\ln \dfrac{2(p_\infty - p_0)}{2(p_\infty - p)} = k_1 \cdot \tau$	$\dfrac{1}{2(p_\infty - p)} - \dfrac{1}{2(p_\infty - p_0)} = k_2 \cdot \tau$
p_0 neznám, upravím do tvaru přímky s absolutním členem:	
$\ln\,(p_\infty - p) = \ln(p_\infty - p_0) - k_1 \cdot \tau$	$\dfrac{1}{(p_\infty - p)} = \dfrac{1}{(p_\infty - p_0)} + 2\,k_2 \cdot \tau$

τ /h	p /kPa	$\ln\,(p_\infty - p)$	$1/(p_\infty - p)$
0.126	84.5	4.13035	0.01608
0.266	99.7	3.85015	0.02128
0.346	106.7	3.68888	0.02500
0.424	112.4	3.53515	0.02915
0.564	120.8	3.25424	0.03861
0.683	126.7	2.99573	0.05000





Experimentálním datům vyhovuje rychlostní rovnice prvého řádu. $n = 1$

$$\ln\,(p_\infty - p) = \ln(p_\infty - p_0) - k_1 \cdot \tau$$

lineární regresí: $\ln\,(p_\infty - p) = 4,389 - 2,028 \cdot \tau$

rychlostní konstanta = směrnice závislosti

$$k_1 = 2,028\ \mathrm{h}^{-1}\,,$$

Počáteční tlak: $\ln\,(p_\infty - p_0) = 4,389$

$$p_0 = p_\infty - \mathrm{e}^{4,389} = 146,7 - 80,56 = 66,14\ \mathrm{kPa}$$