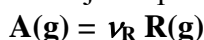


Úloha 2-9 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku

V uzavřené nádobě konstantního objemu probíhá jednosměrný rozklad



Při konstantní teplotě 350 K byla naměřena časová závislost celkového tlaku p v nádobě, která na počátku reakce obsahovala pouze látku A. Po dokončení rozkladu má tlak v reaktoru hodnotu 177,4 kPa. Za předpokladu, že všechny plynné složky se chovají jako ideální plyny, určete:

τ /min	p /kPa
0	59,2
30	104,7
42	117,6
60	132,9
72	140,6

- stechiometrii reakce (ν_R),
- řád reakce (je celistvý) a rychlostní konstantu,
- poločas reakce.

[(a) $\nu_R = 3$; (b) $n = 1$; $k = 1,619 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; (a) $\tau_{1/2} = 42,83 \text{ min}$]

Řešení

Balance: $p_A = p_{A0} - y$

$$p_R = \nu_R y$$

$$p = p_{A0} + y(\nu_R - 1) \Rightarrow y = \frac{p - p_{A0}}{\nu_R - 1}$$

(a) Výpočet stechiometrického koeficientu ν_R

$$\tau \rightarrow \infty \quad p_{A\infty} = 0 = p_{A0} - y_\infty$$

$$0 = p_{A0} - \frac{p_\infty - p_{A0}}{\nu_R - 1}$$

$$p_{A0} \cdot (\nu_R - 1) = p_\infty - p_{A0}$$

$$\nu_R = 1 + \frac{p_\infty - p_{A0}}{p_{A0}} = \frac{p_\infty}{p_{A0}} = \frac{177,4}{59,2} = 3$$

(b) Zjištění řádu reakce a rychlostní konstanty

1. řád

$$k_{p1} \cdot \tau = \ln \frac{p_{A0}}{p_A}$$

2. řád

$$k_{p2} \cdot \tau = \frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A0}}$$

Vyjádření okamžitého tlaku A pomocí celkového tlaku

$$p_A = p_{A0} - \frac{p - p_{A0}}{\nu_R - 1} = p_{A0} - \frac{p - p_{A0}}{3 - 1} = \frac{3p_{A0} - p}{2}$$

$$k_{p1} \cdot \tau = \ln \underbrace{\frac{2p_{A0}}{3p_{A0} - p}}_{Y_1}$$

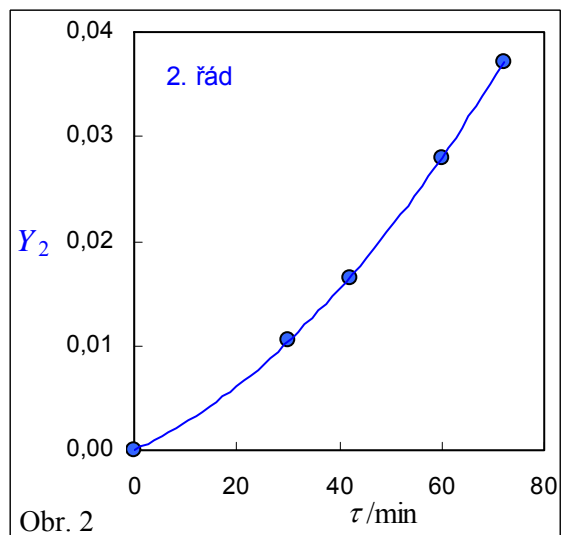
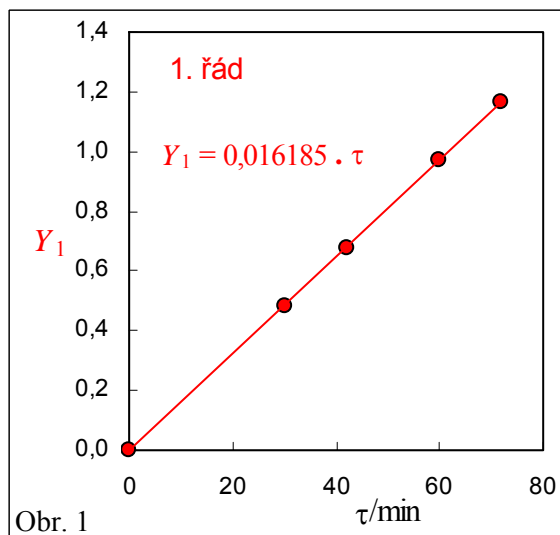
$$k_{p2} \cdot \tau = \underbrace{\frac{2}{(3p_{A0} - p)}}_{Y_2} - \frac{1}{p_{A0}}$$

$$p_{A0} = 59,2 \text{ kPa,}$$

$$\delta_1 = 100 \cdot \frac{|\bar{k}_{c1} - k_{c1}|}{\bar{k}_{c1}}$$

$$\delta_2 = 100 \cdot \frac{|\bar{k}_{c2} - k_{c2}|}{\bar{k}_{c2}}$$

τ	p	Y_1	$k_{p1} = Y_1 / \tau$	δ_1	Y_2	$k_{p2} = Y_2 / \tau$	δ_2
min	kPa		min ⁻¹	%		kPa ⁻¹ min ⁻¹	%
0	59,2	0,00000			0,00000		
30	104,7	0,48498	0,01617	0,179	0,01054	0,00035143	12,657
42	117,6	0,67972	0,01618	0,068	0,01644	0,00039146	2,708
60	132,9	0,97410	0,01623	0,247	0,02785	0,00046418	15,365
72	140,6	1,16315	0,01615	0,247	0,03716	0,00051614	28,279
průměr:			0,01619	0,185		0,00040236	14,75



Závislost Y_1 na čase je lineární (viz graf), střední odchylka vypočtených rychlostních konstant k_{p1} je asi 80 krát menší než v případě k_{p2} (viz tabulka)



reakce je prvního řádu

$$Y_1 = 0,016185 \cdot \tau$$

$$k_{p1} = 0,016185 \text{ min}^{-1}$$

c) Poločas reakce 1.řádu

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{p1}} = \frac{\ln 2}{0,016185} = 42,83 \text{ min}$$