

Úloha 5-15 Dokonale míchaný reaktor a pístový reaktor

V průtočném izotermním dokonale míchaném reaktoru probíhá při teplotě 700 K a konstantním tlaku 132 kPa homogenní vratná reakce $A(g) \rightleftharpoons R(g) + S(g)$ (přímá reakce prvního řádu, zpětná reakce druhého řádu). Do reaktoru přivádíme čistou složku A, směs opouštějící reaktor obsahuje 43 mol. % složky A. Kolikrát je třeba zvětšit objem reaktoru, aby za jinak nezměněných podmínek klesl obsah A v konečné směsi na 25 mol. %? Data (standardní stav: čistá složka ve stavu ideálního plynu při tlaku $p^{\text{st}} = 100 \text{ kPa}$):

	A(g)	R(g)	S(g)
$\Delta_{\text{sl}}H^\ominus (298 \text{ K}) / (\text{kJ mol}^{-1})$	31826,4	-67253,2	37525,9
$S^\ominus (298 \text{ K}) / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	306,2	68,4	159,0
$C_{\text{pm}} / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	78,2	44,3	33,9

$$[V_{\text{R2}}/V_{\text{R1}} = 3,155]$$

Řešení:

hledáme $V_{\text{R2}}/V_{\text{R1}}$ při $F_1 = F_2$

$$V_{\text{R}} = \frac{F \cdot n_{\text{A0}} \cdot \alpha}{r_{\text{A}}}$$

Reakční rychlost: $r_{\text{A}} = k'_{\text{p+}} \cdot (p_{\text{A}} - \frac{p_{\text{R}} \cdot p_{\text{S}}}{K_{\text{p}}})$

Parciální tlaky:

$$F \cdot n_{\text{A}} = F \cdot n_{\text{A0}} - F \cdot n_{\text{A0}} \cdot \alpha \quad p_{\text{A}} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot p$$

$$F \cdot n_{\text{R}} = F \cdot n_{\text{A0}} \cdot \alpha \quad p_{\text{R}} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot p$$

$$F \cdot n_{\text{S}} = F \cdot n_{\text{A0}} \cdot \alpha \quad p_{\text{S}} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot p$$

$$F \cdot n = F \cdot n_{\text{A0}} + F \cdot n_{\text{A0}} \cdot \alpha$$

$$r_{\text{A}} = k'_{\text{p+}} \cdot \left(\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot p - \frac{1}{K_{\text{p}}} \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot p \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot p \right)$$

$$\frac{V_{\text{R2}}}{V_{\text{R1}}} = \frac{\frac{F \cdot n_{\text{A0}} \cdot \alpha_2}{r_{\text{A},2}}}{\frac{F \cdot n_{\text{A0}} \cdot \alpha_1}{r_{\text{A},1}}} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \cdot \frac{\cancel{k'_{\text{p+}} \cdot p} \cdot \left(\frac{1 - \alpha_1}{1 + \alpha_1} - \frac{1}{K_{\text{p}}} \cdot \frac{\alpha_1^2}{(1 + \alpha_1)^2} \cdot p \right)}{\cancel{k'_{\text{p+}} \cdot p} \cdot \left(\frac{1 - \alpha_2}{1 + \alpha_2} - \frac{1}{K_{\text{p}}} \cdot \frac{\alpha_2^2}{(1 + \alpha_2)^2} \cdot p \right)}$$

Výpočet α_1 a α_2

1. reaktor obsahuje 43 mol. % složky A

$$\frac{1 - \alpha_1}{1 + \alpha_1} = 0,43 \quad , \quad \alpha_1 = \frac{1 - 0,43}{1 + 0,43} = 0,3986$$

2. obsah A v konečné směsi je 25 %

$$\frac{1 - \alpha_2}{1 + \alpha_2} = 0,25 \quad , \quad \alpha_2 = \frac{1 - 0,25}{1 + 0,25} = 0,6$$

Výpočet K_{p}

$$\Delta_{\text{r}}H^\ominus (298 \text{ K}) = -67253,2 + 37525,9 - 31826,4 = -61553,7 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus (298 \text{ K}) = 159,0 + 68,4 - 306,2 = -78,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta C_p = 33,9 + 44,3 - 78,2 = 0 \quad (\Delta_r H^\ominus \text{ a } \Delta_r S^\ominus \text{ nezávisí na teplotě})$$

$$\Delta_r G^\ominus (298 \text{ K}) = \Delta_r H^\ominus - T \cdot \Delta_r S^\ominus = -61553,7 - 700 \cdot (-78,8) = -6393,7 \text{ J mol}^{-1}$$

$$T = 700 \text{ K}$$

$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{(-6393,7)}{8,314 \cdot 700}\right) = 3$$

$$K_a = \frac{a_R \cdot a_S}{a_A} = \frac{p_R \cdot p_S}{p_A} \cdot \frac{1}{p^{\text{st}}} = \frac{K_p}{p^{\text{st}}}, \quad K_p = K_a \cdot p^{\text{st}}$$

$$\frac{V_{R2}}{V_{R1}} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \cdot \frac{\left(\frac{1-\alpha_1}{1+\alpha_1} - \frac{1}{K_a \cdot p^{\text{st}}} \cdot \frac{\alpha_1^2}{(1+\alpha_1)^2} \cdot p\right)}{\left(\frac{1-\alpha_2}{1+\alpha_2} - \frac{1}{K_a \cdot p^{\text{st}}} \cdot \frac{\alpha_2^2}{(1+\alpha_2)^2} \cdot p\right)}$$

$$\frac{V_{R2}}{V_{R1}} = \frac{0,6}{0,3986} \cdot \frac{\left(\frac{1-0,3986}{1+0,3986} - \frac{1}{3 \cdot 100} \cdot \frac{0,3986^2}{(1+0,3986)^2} \cdot 132\right)}{\left(\frac{1-0,6}{1+0,6} - \frac{1}{3 \cdot 100} \cdot \frac{0,6^2}{(1+0,6)^2} \cdot 132\right)} = 3,155$$