Úloha 3-11 Protisměrné reakce oboustranně druhého řádu, teplotní závislost, výpočet konstant a přeměny

Reakce, kterou je možno schematicky zapsat jako

$$A + B \rightleftarrows D + E,$$

probíhá ve vodném roztoku kinetikou druhého řádu v obou směrech. Při teplotě 23,9°C je standardní reakční Gibbsova energie pro tuto reakci $\Delta_r G^\ominus = -2{,}057$ kJ mol^{-1}. Při této teplotě a počátečních koncentracích 1,5 mol A/dm^3 a 4,4 mol B/dm^3 zreaguje za 5 min 60 % původně přítomné A.

(a) Vypočítejte rychlostní konstanty přímé a zpětné reakce při teplotě 23,9°C.

(b) Vypočítejte, kolik látky B zbude v reakční směsi po 5 minutách od počátku reakce, vycházíme-li ze stejných počátečních koncentrací jako v předcházejícím případě, avšak reakce probíhá při teplotě 11°C. Slučovací tepla jednotlivých látek mají hodnoty:

látka	A	B	D	E
$\Delta_{sl}H^\ominus$ /(kJ mol^{-1})	–67	–42	–72	–14

Předpokládejte, že $\Delta C_p = 0$ a aktivační energie zpětné reakce má hodnotu $E^*_- = 35$ kJ mol^{-1}.

[(a) $k_+ = 5{,}033\cdot10^{-2}$ dm^3 mol^{-1} min^{-1}; $k_- = 2{,}188\cdot10^{-2}$ dm^3 mol^{-1} min^{-1}; (b) $c_B = 3{,}95$ mol dm^{-3}]

Řešení

Odvození rychlostní rovnice

Bilance:

$$c_A = c_{A0} - x = c_{A0} - c_{A0}\cdot\alpha_A \quad , \quad c_D = c_{D0} + x = c_{D0} + c_{A0}\cdot\alpha_A$$
$$c_B = c_{B0} - x = c_{B0} - c_{A0}\cdot\alpha_A \quad , \quad c_D = c_{E0} + x = c_{E0} + c_{A0}\cdot\alpha_A$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k_{c+}\cdot(c_{A0}-x)\cdot(c_{B0}-x) - k_{c-}\cdot(c_{D0}+x)\cdot(c_{E0}+x)$$

$$k_{c+}\cdot d\tau = \frac{dx}{x^2\cdot(1-\frac{1}{K_c}) - x\cdot(c_{A0}+c_{B0}+\frac{c_{D0}+c_{E0}}{K_c}) + c_{A0}\cdot c_{B0} - \frac{c_{D0}\cdot c_{E0}}{K_c}}$$

$$k_{c+}\cdot d\tau = \frac{\frac{K_c}{K_c-1}\cdot dx}{x^2 - x\cdot\left(\frac{K_c\cdot(c_{A0}+c_{B0})+c_{D0}+c_{E0}}{K_c-1}\right)+\left(\frac{K_c\cdot(c_{A0}\cdot c_{B0})-c_{D0}\cdot c_{E0}}{K_c-1}\right)}$$

Rozklad na částečné zlomky:

$$x^2 - x\cdot\left(\frac{K_c\cdot(c_{A0}+c_{B0})+c_{D0}+c_{E0}}{K_c-1}\right)+\left(\frac{K_c\cdot(c_{A0}\cdot c_{B0})-c_{D0}\cdot c_{E0}}{K_c-1}\right)=0$$

$$x_{1,2} = \underbrace{\frac{K_c\cdot(c_{A0}+c_{B0})+c_{D0}+c_{E0}}{2\,(K_c-1)}}_{N} \pm \left(N^2 - \frac{K_c\cdot(c_{A0}\cdot c_{B0})-c_{D0}\cdot c_{E0}}{K_c-1}\right)^{1/2}$$

$$= N \pm \left(N^2 + \frac{c_{D0}\cdot c_{E0}-K_c\cdot(c_{A0}\cdot c_{B0})}{K_c-1}\right)^{1/2} = N \pm N\cdot\underbrace{\left(1+\frac{c_{D0}\cdot c_{E0}-K_c\cdot(c_{A0}\cdot c_{B0})}{(K_c-1)\cdot N^2}\right)^{1/2}}_{M}$$

kde $\quad \mathrm{N} = \dfrac{K_c \cdot (c_{A0} + c_{B0}) + c_{D0} + c_{E0}}{2\,(K_c - 1)} \quad , \qquad \mathrm{M} = \left[1 + \dfrac{c_{D0} \cdot c_{E0} - K_c \cdot c_{A0} \cdot c_{B0}}{(K_c - 1)\cdot \mathrm{N}^2}\right]^{1/2}$

$$\frac{\mathrm{d}x}{(\mathrm{N} + \mathrm{N}\cdot\mathrm{M} - x)\cdot(\mathrm{N} - \mathrm{N}\cdot\mathrm{M} - x)} = k_{c+} \cdot \frac{K_c - 1}{K_c} \cdot \mathrm{d}\tau$$

$$\frac{1}{(\mathrm{N} + \mathrm{N}\cdot\mathrm{M} - x)\cdot(\mathrm{N} - \mathrm{N}\cdot\mathrm{M} - x)} = \frac{A}{(\mathrm{N} + \mathrm{N}\cdot\mathrm{M} - x)} + \frac{B}{(\mathrm{N} - \mathrm{N}\cdot\mathrm{M} - x)}$$

$$1 = A\cdot(\mathrm{N} - \mathrm{N}\cdot\mathrm{M} - x) + B\cdot(\mathrm{N} + \mathrm{N}\cdot\mathrm{M} - x) = A\cdot(\mathrm{N} - \mathrm{N}\cdot\mathrm{M}) + B\cdot(\mathrm{N} + \mathrm{N}\cdot\mathrm{M}) - Ax - Bx$$

$$0 = A + B \quad \Rightarrow \quad A = -B$$

$$1 = (-B)\cdot(\mathrm{N} - \mathrm{N}\cdot\mathrm{M}) + B\cdot(\mathrm{N} + \mathrm{N}\cdot\mathrm{M}) = 2\ \mathrm{B}\cdot\mathrm{N}\cdot\mathrm{M} \quad \Rightarrow \quad B = \frac{1}{2\,\mathrm{N}\cdot\mathrm{M}} \ , \ A = -\frac{1}{2\,\mathrm{N}\cdot\mathrm{M}}$$

$$(-\frac{1}{2\,\mathrm{N}\cdot\mathrm{M}})\cdot\int_0^x \frac{1}{(\mathrm{N} + \mathrm{N}\cdot\mathrm{M} - x)}\,\mathrm{d}x + (\frac{1}{2\,\mathrm{N}\cdot\mathrm{M}})\cdot\int_0^x \frac{1}{(\mathrm{N} - \mathrm{N}\cdot\mathrm{M} - x)}\,\mathrm{d}x = \int_0^\tau k_{c+} \cdot \frac{K_c - 1}{K_c}\cdot \mathrm{d}\tau$$

$$-(-\frac{1}{2\,\mathrm{N}\cdot\mathrm{M}})\cdot\ln\frac{(\mathrm{N} + \mathrm{N}\cdot\mathrm{M} - x)}{\mathrm{N} + \mathrm{N}\cdot\mathrm{M}} - (\frac{1}{2\,\mathrm{N}\cdot\mathrm{M}})\cdot\ln\frac{(\mathrm{N} - \mathrm{N}\cdot\mathrm{M} - x)}{\mathrm{N} - \mathrm{N}\cdot\mathrm{M}} = k_{c+} \cdot \frac{K_c - 1}{K_c}\cdot\tau$$

$$\frac{1}{2\,\mathrm{N}\cdot\mathrm{M}}\cdot\ln\frac{(\mathrm{N} - \mathrm{N}\cdot\mathrm{M})\cdot(\mathrm{N} + \mathrm{N}\cdot\mathrm{M} - x)}{(\mathrm{N} + \mathrm{N}\cdot\mathrm{M})\cdot(\mathrm{N} - \mathrm{N}\cdot\mathrm{M} - x)} = k_{c+} \cdot \frac{K_c - 1}{K_c}\cdot\tau$$

$$\ln\frac{(1 - \mathrm{M})\cdot[\mathrm{N}\cdot(1 + \mathrm{M}) - x]}{(1 + \mathrm{M})\cdot[\mathrm{N}\cdot(1 - \mathrm{M}) - x]} = k_{c+} \cdot 2 \cdot \mathrm{M} \cdot \mathrm{N} \cdot \frac{K_c - 1}{K_c}\cdot\tau$$

(a) Výpočet rychlostních konstant při $T_a = 297{,}05$ K
$\tau = 5$ min

Bilance:		
	$c_{A0} = 1{,}5$ mol dm^{-3}	$c_A = c_{A0} - x$
	$c_{B0} = 4{,}4$ B mol dm^{-3}	$c_B = c_{B0} - x$
	$c_{D0} = 0$	$c_D = c_{D0} + x$
	$c_{E0} = 0$	$c_E = c_{E0} + x$

zreaguje $c_{A0} - c_A = x = 0{,}6\ c_{A0} = 0{,}6 \cdot 1{,}5 = 0{,}9$ mol dm^{-3}

$$k_{c+} = \frac{K_c}{2\cdot\mathrm{M}\cdot\mathrm{N}\cdot(K_c - 1)\cdot\tau}\cdot\ln\frac{(1 - \mathrm{M})\cdot[\mathrm{N}\cdot(1 + \mathrm{M}) - x]}{(1 + \mathrm{M})\cdot[\mathrm{N}\cdot(1 - \mathrm{M}) - x]}$$

$$\mathrm{M} = \left[1 + \frac{c_{D0} \cdot c_{E0} - K_c \cdot c_{A0} \cdot c_{B0}}{(K_c - 1)\cdot \mathrm{N}^2}\right]^{1/2} = \left(1 + \frac{(-2{,}3\cdot 1{,}5\cdot 4{,}4)}{(2{,}3 - 1)\cdot 5{,}21923^2}\right)^{1/2} = 0{,}57134^{1/2} = 0{,}75587$$

$$\mathrm{N} = \frac{K_c \cdot (c_{A0} + c_{B0}) + c_{D0} + c_{E0}}{2\,(K_c - 1)} = \frac{2{,}3\cdot(1{,}5 + 4{,}4)}{2\cdot(2{,}3 - 1)} = 5{,}21923$$

$$k_{c+} = \frac{2{,}3}{2\cdot 0{,}75587\cdot 5{,}21923\cdot(2{,}3 - 1)\cdot 5}\cdot\ln\frac{(1 - 0{,}75587)\cdot[5{,}21923\cdot(1 + 0{,}75587) - 0{,}9]}{(1 + 0{,}75587)\cdot[5{,}21923\cdot(1 - 0{,}75587) - 0{,}9]}$$

$$= 0{,}050317 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Rovnovážná konstanta: $\Delta_r G^\ominus = -2{,}057$ kJ mol^{-1}

$$K = K_c = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{\boldsymbol{R}T}\right) = \exp\left(-\frac{(-2{,}057\cdot 10^3}{8{,}314\cdot 297{,}05}\right) = 2{,}3 \text{ (standardní stav } c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}\text{)}$$

$k_{c-} = 0{,}050317/2{,}3 = 0{,}021877$ dm^3 mol^{-1} min^{-1}

(b) Koncentrace B v čase $\tau_b = 5$ min při $T_b = 284{,}15$ K

Výpočet konstant při teplotě T_b

Rovnovážná konstanta: $\ln\dfrac{K(T_b)}{K(T_a)} = \dfrac{\Delta_r H^\ominus}{\boldsymbol{R}}\cdot\left(\dfrac{1}{T_a}-\dfrac{1}{T_b}\right)$

$\Delta_r H^\ominus = \Delta_{sl} H^\ominus(\text{D}) + \Delta_{sl} H^\ominus(\text{E}) - \Delta_{sl} H^\ominus(\text{A}) - \Delta_{sl} H^\ominus(\text{B}) = -72 - 14 - (-67) - (-42) = 23$ kJ mol^{-1}

$$K(T_b) = K(T_a)\cdot\exp\left[\frac{\Delta_r H^\ominus}{\boldsymbol{R}}\cdot\left(\frac{1}{T_a}-\frac{1}{T_b}\right)\right] = 2{,}3\cdot\exp\left[\frac{23\cdot 10^3}{8{,}314}\cdot\left(\frac{1}{297{,}05}-\frac{1}{284{,}15}\right)\right] = 1{,}50698 = 1{,}507$$

Rychlostní konstanta $\ln\dfrac{k_{c+}(T_b)}{k_{c+}(T_a)} = \dfrac{E_+^*}{\boldsymbol{R}}\cdot\left(\dfrac{1}{T_a}-\dfrac{1}{T_b}\right)$, dáno $E_-^* = 35$ kJ mol^{-1}

$\Delta_r H^\ominus = E_+^* - E_-^* \quad\Rightarrow\quad E_+^* = \Delta_r H^\ominus + E_-^* = 23 + 35 = 58$ kJ mol^{-1}

$$k_{c+}(T_b) = k_{c+}(T_a)\cdot\exp\left[\frac{E_+^*}{\boldsymbol{R}}\cdot\left(\frac{1}{T_a}-\frac{1}{T_b}\right)\right] = 0{,}050317\cdot\exp\left[\frac{58\cdot 10^3}{8{,}314}\cdot\left(\frac{1}{297{,}05}-\frac{1}{284{,}15}\right)\right]$$

$= 0{,}0171325$ dm^3 mol^{-1} min^{-1}

$$\text{M} = \left[1+\frac{c_{D0}\cdot c_{E0} - K_c\cdot c_{A0}\cdot c_{B0}}{(K_c-1)\cdot \text{N}^2}\right]^{1/2} = \left(1+\frac{(-1{,}507\cdot 1{,}5\cdot 4{,}4)}{(1{,}507-1)\cdot 8{,}76854^2}\right)^{1/2} = 0{,}74485^{1/2} = 0{,}86305$$

$$\text{N} = \frac{K_c\cdot(c_{A0}+c_{B0})+c_{D0}+c_{E0}}{2\,(K_c-1)} = \frac{1{,}507\cdot(1{,}5+4{,}4)}{2\cdot(1{,}507-1)} = 8{,}76854$$

$$\ln\frac{(1-0{,}86305)\cdot[8{,}76854\cdot(1+0{,}86305)-x]}{(1+0{,}86305)\cdot[8{,}76854\cdot(1-0{,}86305)-x]} = \frac{0{,}017325\cdot 2\cdot 0{,}86305\cdot 8{,}76854\cdot(1{,}507-1)\cdot 5}{1{,}507}$$

$= 0{,}441094$

$$\frac{0{,}13695\cdot[16{,}33623-x]}{1{,}86305\cdot[1{,}20085-x]} = 1{,}554407$$

$2{,}23725 - 0{,}13695\,x = 3{,}47759 - 2{,}89594\,x$

$x = 0{,}44956 = 0{,}45$ mol dm^{-3}

$c_B = c_{B0} - x = 4{,}4 - 0{,}45 = 3{,}95$ mol dm^{-3}