

### Úloha 3-06 Protisměrné reakce

Protisměrné reakce  $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ , oboustranně prvního řádu, probíhají ve vsádkovém reaktoru při konstantní teplotě 623 K. Při této teplotě má reakční entalpie hodnotu  $\Delta_r H^\ominus = 35,556 \text{ kJ mol}^{-1}$  a reakční entropie je  $\Delta_r S^\ominus = 70,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Při stejné teplotě je známa hodnota rychlostní konstanty zpětné reakce,  $k_- = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Na počátku je reaktor naplněn směsí látky A s inertním plynem v koncentracích  $c_{A0} = 5 \text{ mol dm}^{-3}$  a  $c_{I0} = 2 \text{ mol dm}^{-3}$ . Za předpokladu ideálního chování všech plynných složek vypočítejte, jak dlouho bude trvat než bude reakční směs obsahovat 24,6 mol.% A.

[38,755 min]

#### Řešení:

Data:  $T = 623 \text{ K}$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta_r H^\ominus = 35,556 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_r S^\ominus = 70,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} \Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \cdot \Delta_r S^\ominus = 35,556 \cdot 10^3 - 623 \cdot 70,2 = -8178,6 \text{ J mol}^{-1} \\ K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{(-8178,6)}{8,314 \cdot 623}\right) = 4,85^{0082} \end{array}$$

$$k_- = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$c_{A0} = 5 \text{ mol dm}^{-3}, \quad c_{I0} = 2 \text{ mol dm}^{-3}$$

Výpočet  $x$  z hmotnostní bilance a složení směsi v časovém okamžiku  $\tau$ .

$$c_A = c_{A0} - x = 5 - x$$

$$c_B = x$$

$$c_I = 2$$

$$\Sigma c = c_{A0} - x + x + c_I = c_{A0} + c_I = 5 + 2 = 7$$

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_{c+} \cdot c_A - k_{c-} \cdot c_B$$

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

$$-\ln \frac{c_{A0} - x \cdot \left(\frac{K_c + 1}{K_c}\right)}{c_{A0}} = k_{c+} \cdot \frac{K_c + 1}{K_c} \cdot \tau \quad (K_c = K = \frac{k_{c+}}{k_{c-}})$$

$$-\ln \left(1 - \frac{x}{c_{A0}} \cdot \left(\frac{K_c + 1}{K_c}\right)\right) = k_{c+} \cdot \frac{K_c + 1}{K_c} \cdot \tau = k_{c-} \cdot (K_c + 1) \cdot \tau$$

$$\tau = -\frac{1}{k_{c-} \cdot (K_c + 1)} \cdot \ln \left(1 - \frac{x}{c_{A0}} \cdot \left(\frac{K_c + 1}{K_c}\right)\right)$$

Je zadáno, časovém okamžiku  $\tau$  reakční směs obsahuje 24,6 mol.% A, tj.

$$\frac{c_A}{\Sigma c} = \frac{c_{A,0} - x}{c_{A,0} + c_I} = \frac{5 - x}{7} = 0,246 \Rightarrow x = 3,278$$

$$\tau = -\frac{1}{1,15 \cdot 10^{-4} \cdot (4,85 + 1)} \cdot \ln \left(1 - \frac{3,278}{5} \cdot \frac{(4,85 + 1)}{4,85}\right)$$

$$\tau = 2325,3 \text{ s} = 38,755 \text{ min}$$