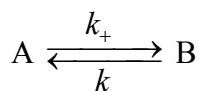


### Úloha 3-09

Standardní reakční Gibbsova energie protisměrné reakce oboustranně prvního řádu,



má při teplotě 30°C hodnotu  $-1,747 \text{ kJ mol}^{-1}$ , rychlostní konstanta přímé reakce při této teplotě je  $k_+ = 0,032 \text{ min}^{-1}$ . Aktivační energie zpětné reakce a reakční entalpie mají v uvažovaném oboru teplot konstantní hodnoty,  $E_-^* = 76,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $\Delta_r H^\ominus = -31,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

- (a) Sestavte rovnice pro teplotní závislosti rychlostních konstant přímé a zpětné reakce.  
 (b) Vypočítejte stupeň přeměny po 0,14 h od počátku reakce, jestliže při teplotě 62°C vycházíme  
 (i) z čisté A, (ii) ze směsi 80 % A a 20 % B.  
 (c) Je možno zanedbat zpětnou reakci a úlohu (b) řešit pro reakci jednosměrnou?

$$\left[ \begin{array}{l} \text{(a) } k_+ / \text{min}^{-1} = 1,49 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{44\,500}{RT}\right), \quad k_- / \text{min}^{-1} = 2,16 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{76\,200}{RT}\right) \\ \text{(b) (i) } \alpha = 0,3678; \text{ (ii) } \alpha = 0,21503 \\ \text{(c) (i) , (ii) } \alpha = 0,7656 - \text{předpoklad, že reakce jednosměrná není správný; okamžitý stupeň přeměny je větší než rovnovážný (i) } 0,376 ; \text{ (ii) } \alpha_{\text{rov}} = 0,22 \end{array} \right]$$

### Řešení:

$$T_a = 303,15 \text{ K} \quad , \quad k_+(T_a) = 0,032 \text{ min}^{-1}, \quad \Delta_r G^\ominus = -1,747 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_r H^\ominus = -31,7 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad E_-^* = 76,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{(a) } K(T_a) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT_a}\right) = \exp\left(-\frac{(-1,747 \cdot 10^3)}{8,314 \cdot 303,15}\right) = 2 \quad [1]$$

$$K = K_c = \frac{k_+}{k_-} \quad , \quad k_- = \frac{k_+}{K_c} = \frac{0,032}{2} = 0,016 \text{ min}^{-1}$$

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \quad , \quad A = k \cdot \exp\left(+\frac{E^*}{RT}\right)$$

$$\Delta_r H^\ominus = E_+^* - E_-^* \quad \Rightarrow \quad E_+^* = \Delta_r H^\ominus + E_-^* = -31,7 + 76,2 = 44,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$A_+ = k_+ \cdot \exp\left(+\frac{E_+^*}{RT_a}\right) = 0,032 \cdot \exp\left(\frac{44,5 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 303,15}\right) = 1,48955 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$$

$$A_- = k_- \cdot \exp\left(+\frac{E_-^*}{RT_a}\right) = 0,016 \cdot \exp\left(\frac{76,2 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 303,15}\right) = 2,1594 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$$

Teplotní závislosti:

$$k_{c+} / \text{min}^{-1} = 1,49 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{44500}{RT}\right) \quad , \quad k_{c-} / \text{min}^{-1} = 2,16 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{76200}{RT}\right)$$

(b) Výpočet okamžitého složení směsi při teplotě  $T_b$

Balance:

$$c_A = c_{A0} - x = c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha$$

$$c_B = c_{B0} + c_{A0} \cdot \alpha$$

$$\Sigma c = c_{A0} + c_{B0}$$

Rychlostní rovnice:

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

$$\frac{dx}{d\tau} = k_{c+} \cdot (c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha) - k_{c-} \cdot (c_{B0} + c_{A0} \cdot \alpha) = k_{c+} \cdot (c_{A0} - \frac{c_{B0}}{K_c} - c_{A0} \cdot \alpha \cdot \frac{K_c + 1}{K_c})$$

$$-\ln \frac{c_{A0} - \frac{c_{B0}}{K_c} - c_{A0} \cdot \alpha \cdot (\frac{K_c + 1}{K_c})}{c_{A0} - \frac{c_{B0}}{K_c}} = k_{c+} \cdot \frac{K_c + 1}{K_c} \cdot \tau \quad (K_c = K = \frac{k_{c+}}{k_{c-}}) \quad [2]$$

Výpočet rychlostních konstanty přímé reakce a rovnovážné konstanty při  $T_b$

$$T_b = 335,15 \text{ K} \quad , \quad \tau_b = 0,14 \text{ h} = 0,14 \cdot 60 \text{ min} = 8,4 \text{ min}$$

$$k_{c+}(T_b) / \text{min}^{-1} = 1,49 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{44500}{8,314 \cdot 335,15}\right) = 0,172695 \text{ min}^{-1}$$

$$K(T_b) = K(T_a) \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b}\right)\right) = 2 \cdot \exp\left(\frac{(-31700)}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{303,15} - \frac{1}{335,15}\right)\right) = 0,601854$$

(i) na začátku čistá A ,  $c_{B0} = 0$

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

$$\alpha = \frac{K_c(T_b)}{(K_c(T_b) + 1)} \left[ 1 - \exp\left(-k_{c+}(T_b) \cdot \frac{K_c(T_b) + 1}{K_c(T_b)} \cdot \tau_b\right) \right] \quad [3]$$

$$\alpha = \frac{0,601854}{0,601854 + 1} \cdot \left[ 1 - \exp(-0,17275 \cdot \frac{1,601854}{0,601854} \cdot 8,4) \right] = 0,3678$$

(ii) Výchozí směs: 80 mol. % A a 20 mol. % B

$$c_{B0}/c_{A0} = 0,2/0,8 \Rightarrow c_{B0} = 0,25 c_{A0}$$

$$c_A = c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha$$

$$c_B = c_{B0} + c_{A0} \cdot \alpha$$

$$\Sigma c = c_{A0} + c_{B0} = c_{A0} + 0,25 c_{A0} = 1,25 c_{A0}$$

$$-\ln \frac{c_{A0} - \frac{0,25 \cdot c_{A0}}{K_c(T_b)} - c_{A0} \cdot \alpha \cdot (\frac{K_c(T_b) + 1}{K_c(T_b)})}{c_{A0} - \frac{0,25 \cdot c_{A0}}{K_c(T_b)}} = k_{c+}(T_b) \cdot \frac{K_c(T_b) + 1}{K_c(T_b)} \cdot \tau_b$$

$$\frac{K_c(T_b) - 0,25 - \alpha \cdot (K_c(T_b) + 1)}{K_c(T_b) - 0,25} = \exp\left(-k_{c+}(T_b) \cdot \frac{K_c(T_b) + 1}{K_c(T_b)} \cdot \tau_b\right)$$

$$\alpha = \frac{K_c(T_b) - 0,25}{K_c(T_b) + 1} \cdot \left( 1 - \exp\left(-k_{c+}(T_b) \cdot \frac{K_c(T_b) + 1}{K_c(T_b)} \cdot \tau_b\right) \right) = \quad [4]$$

$$= \frac{0,601854 - 0,25}{0,601854 + 1} \cdot \left( 1 - \exp \left( -0,172695 \cdot \frac{1,601854}{0,601854} \cdot 8,4 \right) \right)$$

$\alpha = 0,21503$  – přítomnost produktu ve výchozí směsi snižuje stupeň přeměny

(c) Považujeme-li reakci za jednosměrnou, předpokládáme tím, že  $K_c \gg 0,25$  a rovnice [3] i [4] přecházejí na

$$\alpha = 1 - \exp(-k_{c+}(T_b) \cdot \tau_b) = 1 - \exp(-0,172695 \cdot 8,4) \quad [5]$$

$$\alpha = 0,76558$$

Přítomnost produktu ve výchozí směsi v tomto případě neovlivní okamžitý stupeň přeměny. Ale předpoklad, že reakce je jednosměrná, není oprávněný: Okamžitý stupeň přeměny je větší než rovnovážný:

$$(i) \quad c_{Arov} = c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha_{rov} \\ c_{Brov} = 0 + c_{A0} \cdot \alpha_{rov}$$

$$K_c = \frac{c_{Brov}}{c_{Arov}} = \frac{\alpha_{rov}}{1 - \alpha_{rov}} \\ \alpha_{rov} = \frac{K_c}{1 + K_c} = \frac{0,601854}{1 + 0,601854} = 0,37572$$

$$(ii) \quad c_{B0}/c_{A0} = 0,2/0,8 \Rightarrow c_{B0} = 0,25 c_{A0}$$

$$c_{Arov} = c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha_{rov} \\ c_{Brov} = 0,25 c_{A0} + c_{A0} \cdot \alpha_{rov} \\ K_c = \frac{c_{Brov}}{c_{Arov}} = \frac{0,25 + \alpha_{rov}}{1 - \alpha_{rov}} \\ \alpha_{rov} = \frac{K_c - 0,25}{1 + K_c} = \frac{0,601854 - 0,25}{1 + 0,601854} = 0,21965$$