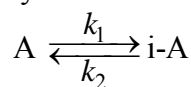


### Úloha 3-7 Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet času a přeměny

Izomerace jsou nejjednodušším typem protisměrných reakcí:



Jsou-li dány teplotní závislosti rychlostních konstant:

přímé reakce  $k_+ / s^{-1} = 2,3 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{76\,240}{RT}\right)$ ,

zpětné reakce  $k_- / s^{-1} = 8,2 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{94\,260}{RT}\right)$ ,

vypočítejte při teplotě 37°C

- (a) čas, za který se přemění 30 % původně přítomné látky A, jestliže vycházíme z roztoku čisté A o koncentraci  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  
(b) jaké přeměny bychom dosáhli za stejný čas, kdyby výchozí roztok obsahoval oba izomery v koncentracích  $0,3 \text{ mol A/dm}^3$  a  $0,1 \text{ mol i-A/dm}^3$ .  
(c) Obě úlohy řešte pro případ, že zanedbáte zpětnou reakci a děj považujete za jednosměrný. Jakou chybu tím způsobíte?

[ (a)  $\tau = 115,3 \text{ s}$ ; (b)  $\alpha = 0,2671$ ; (c)  $\tau = 107,4 \text{ s}$ ,  $\alpha = 0,3$  – u jednosměrné reakce nemá přítomnost produktů v počáteční směsi vliv na výsledek ]

#### Řešení

$$T = 310,15 \text{ K}$$

$$k_+ = 2,3 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{76\,240}{8,314 \cdot 310,15}\right) = 3,32 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_- = 8,2 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{94\,260}{8,314 \cdot 310,15}\right) = 1,092 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$K = \frac{k_+}{k_-} = \frac{3,32 \cdot 10^{-3}}{1,092 \cdot 10^{-3}} = 3,04$$

(a) Balance:  $c_A = c_{A0} - x = c_{A0} (1 - \alpha)$   $c_{A0} = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$   
 $c_{i-A} = c_{i-A,0} + x = c_{i-A,0} + c_{A0} \alpha$ ,  $c_{i-A,0} = 0$   
 $\Sigma c = c_{A0}$

zreaguje 30 % A:  $\alpha = 0,3$

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_{c+} \cdot c_A - k_{c-} \cdot c_{i-A} = k_{c+} \cdot c_{A0} \cdot (1 - \alpha) - k_{c-} \cdot c_{A0} \cdot \alpha =$$

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

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

$$-\ln \left( 1 - \alpha \cdot \left( 1 + \frac{k_{c-}}{k_{c+}} \right) \right) = (k_{c+} + k_{c-}) \cdot \tau$$

$$-\ln \left( 1 - 0,3 \cdot \left( 1 + \frac{3,32 \cdot 10^{-3}}{1,092 \cdot 10^{-3}} \right) \right) = (3,32 \cdot 10^{-3} + 1,092 \cdot 10^{-3}) \cdot \tau \Rightarrow \tau = 115,28 \text{ s}$$

$$(b) \text{ Balance: } \begin{array}{l} c_A = c_{A0} - x = c_{A0} (1 - \alpha) \quad c_{A0} = 0,3 \text{ mol dm}^{-3} \\ c_{i-A} = c_{i-A,0} + x = c_{i-A,0} + c_{A0} \alpha \quad , \quad c_{i-A,0} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \\ \hline \Sigma c = c_{A0} + c_{i-A,0} \end{array}$$

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_{c+} \cdot c_A - k_{c-} \cdot c_{i-A} = k_{c+} \cdot c_{A0} \cdot (1 - \alpha) - k_{c-} \cdot (c_{i-A,0} + c_{A0} \cdot \alpha)$$

$$-c_{A0} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} = k_{c+} \cdot c_{A0} - k_{c-} \cdot c_{i-A,0} - \alpha \cdot c_{A0} \cdot (k_{c+} + k_{c-})$$

$$-\ln \frac{k_{c+} \cdot c_{A0} - k_{c-} \cdot c_{i-A,0} - \alpha \cdot c_{A0} \cdot (k_{c+} + k_{c-})}{k_{c+} \cdot c_{A0} - k_{c-} \cdot c_{i-A,0}} = (k_{c+} + k_{c-}) \cdot \tau$$

$$\ln \frac{0,3 \cdot 3,04 - 0,1}{0,3 \cdot 3,04 - 0,1 - \alpha \cdot 0,3 \cdot (3,04 + 1)} = 3,32 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{3,04 + 1}{3,04} \cdot 115,28 = 0,508627$$

$$\frac{0,812}{0,812 - \alpha \cdot 1,212} = 1,663$$

$$\alpha = 0,2671$$

$$(c) K \ll 1, \quad \frac{K+1}{K} \cong 1$$

$$(a) \text{ Balance: } \begin{array}{l} c_A = c_{A0} - x = c_{A0} (1 - \alpha) \quad c_{A0} = 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \\ c_{i-A} = c_{i-A,0} + x = c_{i-A,0} + c_{A0} \alpha \quad , \quad c_{i-A,0} = 0 \\ \hline \Sigma c = c_{A0} \end{array}$$

$$\alpha = 0,3$$

$$-\ln(1 - \alpha) = k_+ \cdot \tau$$

$$\tau = \frac{-\ln(1 - \alpha)}{k_+} = \frac{-\ln(1 - 0,3)}{3,32 \cdot 10^{-3}} = 107,43 \text{ s}$$

$$(b) \text{ Balance: } \begin{array}{l} c_A = c_{A0} - x = c_{A0} (1 - \alpha) \quad , \quad c_{A0} = 0,3 \text{ mol dm}^{-3} \\ c_{i-A} = c_{i-A,0} + x = c_{i-A,0} + c_{A0} \alpha \quad , \quad c_{i-A,0} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \\ \hline \Sigma c = c_{A0} + c_{i-A,0} \end{array}$$

$$\ln \frac{c_{A0} \cdot K - c_{i-A,0}}{c_{A0} \cdot K - c_{i-A,0} - \alpha \cdot c_{A0} \cdot (K + 1)} = k_+ \cdot \frac{K + 1}{K} \cdot \tau$$

$$\text{velká } K : \quad c_{i-A,0} \ll c_{A0} \cdot K, \quad \frac{K+1}{K} \cong 1$$

$$-\ln(1 - \alpha) = k_1 \cdot \tau \quad \alpha = 1 - \exp(-k_+ \cdot \tau)$$

$$\text{pro } \tau = 107,43 \text{ s} \quad \alpha = 0,3$$

U jednosměrných reakcí nemá přítomnost produktu v počáteční směsi vliv na kinetiku reakce