

Úloha 3-10 Protisměrné reakce bi-monomolekulární, rychlostní konstanty, teplotní závislost

V acetonovém roztoku dochází k reakci $A + B \rightleftharpoons D$. Přímá reakce je druhého řádu, zpětná prvního řádu.

- (a) Při teplotě 17°C byl v roztoku, který na počátku obsahoval v 5 dm³ 7,5 molu A a 5,5 molu B, po 60 minutách zjištěn stupeň přeměny klíčové složky $\alpha = 0,3$; po ustavení rovnováhy bylo v 5 dm³ směsi nalezeno 2,4 molu D. Vypočítejte rychlostní konstanty přímé a zpětné reakce při 17°C.
- (b) Aktivační energie mají hodnoty $E_+^* = 67,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_-^* = 102,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítejte, jak dlouho od počátku reakce bude při teplotě 37°C trvat, než v roztoku, který v čase $\tau = 0$ obsahuje 2,4 mol dm⁻³ složky A, 3,6 mol dm⁻³ složky B a 0,1 mol dm⁻³ látky D, stoupne koncentrace D na hodnotu 0,7 mol dm⁻³.

[(a) $k_+ = 5,986 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$; $k_- = 7,887 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; (b) 3,212 min]

Řešení

Odvození rychlostní rovnice pro reakci typu $A + B = D$:

Balance:

$$\begin{aligned} c_A &= c_{A0} - x \\ c_B &= c_{B0} - x \\ c_D &= c_{D0} + x \end{aligned}$$

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

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

Rozklad na částečné zlomky:

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

$$\begin{aligned} x_{1,2} &= \underbrace{\frac{K_c \cdot (c_{A0} + c_{B0}) - 1}{2 K_c}}_N \pm \left(\left(\frac{K_c \cdot (c_{A0} + c_{B0}) - 1}{2 K_c} \right)^2 + \frac{c_{D0} - K_c \cdot (c_{A0} \cdot c_{B0})}{K_c} \right)^{1/2} = 0 \\ &= N \pm \left(N^2 + \frac{c_{D0} - K_c \cdot (c_{A0} \cdot c_{B0})}{K_c} \right)^{1/2} = N \pm N \cdot \underbrace{\left(1 + \frac{c_{D0} - K_c \cdot (c_{A0} \cdot c_{B0})}{K_c \cdot N^2} \right)^{1/2}}_M \end{aligned}$$

$$x_{1,2} = N \pm N \cdot M$$

kde

$$N = \frac{1 + K_c \cdot (c_{A0} + c_{B0})}{2 K_c} \quad M = \left[1 + \frac{c_{D0} - K_c \cdot c_{A0} \cdot c_{B0}}{K_c \cdot N^2} \right]^{1/2}$$

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

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

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

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

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

$$\left(-\frac{1}{2 N \cdot M}\right) \cdot \int_0^x \frac{1}{(N + N \cdot M - x)} dx + \left(\frac{1}{2 N \cdot M}\right) \cdot \int_0^x \frac{1}{(N - N \cdot M - x)} dx = \int_0^\tau k_{c+} \cdot d\tau$$

$$-\left(-\frac{1}{2 N \cdot M}\right) \cdot \ln \frac{(N + N \cdot M - x)}{N + N \cdot M} - \left(\frac{1}{2 N \cdot M}\right) \cdot \ln \frac{(N - N \cdot M - x)}{N - N \cdot M} = k_{c+} \cdot d\tau$$

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

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

(a) Rychlostní konstanty přímé a zpětné reakce při $T_a = 290,15 \text{ K}$

Balance: $c_A = c_{A0} - x$

$c_B = c_{B0} - x$

$c_D = c_{D0} + x = x \quad (c_{D0} = 0)$

V čase $\tau_a = 60 \text{ min}$ je stupeň přeměny klíčové složky 0,3

Složky B a A reagují v poměru $\nu_B : \nu_A = 1:1$. Pro poměr počátečních koncentrací podle stechiometrie platí

$$\frac{c_{B0}}{c_{A0}} = \frac{\nu_B}{\nu_A} = 1$$

$$c_{A0} = 7,5/5 = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{B0} = 5,5/5 = 1,1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\alpha_B = 0,3, \quad x_a = c_{B0} \quad \alpha_B = 1,1 \cdot 0,3 = 0,33$$

$c_{B0}/c_{A0} < 1$: klíčová složka je B

V rovnováze: $c_{D,rov} = x_{rov} = 2,4/5 = 0,48 \text{ mol dm}^{-3}$

$$c_{A,rov} = c_{A0} - x_{rov} = 1,5 - 0,48 = 1,02 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{B,rov} = c_{B0} - x_{rov} = 1,1 - 0,48 = 0,62 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_c(T_a) = \frac{c_{D,rov}}{c_{A,rov} \cdot c_{B,rov}} = \frac{0,48}{1,02 \cdot 0,62} = 0,759 (\text{mol dm}^{-3})^{-1}, \quad (c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3})$$

$$N = \frac{1 + K_c \cdot (c_{A0} + c_{B0})}{2 K_c} = \frac{1 + 0,759 \cdot (1,5 + 1,1)}{2 \cdot 0,759} = 1,95876$$

$$M = \left[1 + \frac{c_{D0} - K_c \cdot c_{A0} \cdot c_{B0}}{K_c \cdot N^2} \right]^{1/2} = \left[1 + \frac{0 - 0,759 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{0,759 \cdot 1,95876^2} \right]^{1/2} = 0,75495$$

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

$$k_{c+}(T_a) = \frac{1}{2 \cdot 0,75495 \cdot 1,95876 \cdot 60} \cdot \ln \frac{(1 - 0,75495) \cdot [1,95876 \cdot (1 + 0,75495) - 0,33]}{(1 + 0,75495) \cdot [1,95876 \cdot (1 - 0,75495) - 0,33]}$$

$$k_{c+}(T_a) = 5,986 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{c-}(T_a) = \frac{k_{c+}(T_a)}{K_c(T_a)} = \frac{5,986 \cdot 10^{-3}}{0,759} = 7,887 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

(b) Výpočet času pro dosažení přeměny x_b při $T_b = 310,15 \text{ K}$

Výpočet rychlostních konstant a rovnovážné konstanty při T_b

$$E_+^* = 67,2 \text{ kJ mol}^{-1}, E_-^* = 102,4 \text{ kJ mol}^{-1}, T_a = 290,15 \text{ K}, T_b = 310,15 \text{ K}$$

$$\ln \frac{k(T_b)}{k(T_a)} = \frac{E^*}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b} \right)$$

$$\ln \frac{k_{c+}(T_b)}{k_{c+}(T_a)} = \frac{67\,200}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{290,15} - \frac{1}{310,15} \right) = 1,796366$$

$$k_{c+}(T_b) = 6,0277 \cdot 5,986 \cdot 10^{-3} = 0,036082 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\ln \frac{k_{c-}(T_b)}{k_{c-}(T_a)} = \frac{102\,400}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{290,15} - \frac{1}{310,15} \right) = 2,73732$$

$$k_{c-}(T_b) = 15,44554 \cdot 7,887 \cdot 10^{-3} = 0,12182 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$c_{A0}/c_{B0} < 1$: klíčová složka je A

rovnováha: $K_c(T_b) = \frac{k_{c+}(T_b)}{k_{c-}(T_b)} = \frac{0,036082}{0,12182} = 0,2962$

Balance:

$$c_{A0} = 2,4 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{B0} = 3,6 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{D0} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_A = c_{A0} - x_b$$

$$c_B = c_{B0} - x_b$$

$$\tau_b = ? , c_D = 0,7 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$x_b = c_D - c_{D0} = 0,7 - 0,1 = 0,6$$

$$\ln \frac{(1-M) \cdot [N \cdot (1+M) - c_{B0} \cdot \alpha_B]}{(1+M) \cdot [N \cdot (1-M) - c_{B0} \cdot \alpha_B]} = k_{c+} \cdot 2 \cdot M \cdot N \cdot \tau$$

$$N = \frac{1 + K_c \cdot (c_{A0} + c_{B0})}{2 K_c} = \frac{1 + 0,2962 \cdot (2,4 + 3,6)}{2 \cdot 0,2962} = 4,68805$$

$$M = \left[1 + \frac{c_{D0} - K_c \cdot c_{A0} \cdot c_{B0}}{K_c \cdot N^2} \right]^{1/2} = \left[1 + \frac{0,1 - 0,2962 \cdot 2,4 \cdot 3,6}{0,2962 \cdot 4,68805^2} \right]^{1/2} = 0,78882$$

$$\tau_b = \frac{1}{2 \cdot M \cdot N \cdot k_{c+}(T_b)} \cdot \ln \frac{(1-M) \cdot [N \cdot (1+M) - x_b]}{(1+M) \cdot [N \cdot (1-M) - x_b]}$$

$$\tau_b = \frac{1}{2 \cdot 0,78882 \cdot 4,68805 \cdot 0,036082} \cdot \ln \frac{(1-0,78882) \cdot [4,68805 \cdot (1+0,78882) - 0,6]}{(1+0,78882) \cdot [4,68805 \cdot (1-0,78882) - 0,6]}$$

$$\tau_b = 3,212 \text{ min}^{-1}$$