

Úloha 3-3 Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet času

V kapalně fázi probíhá protisměrná izomerace $A(l) \rightleftharpoons B(l)$. Při teplotě 556 K obsahuje rovnovážná směs 20 mol.% izomeru A. Rychlostní konstanta přímé reakce má hodnotu $k_+ = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Vypočítejte za jak dlouho dosáhne přeměna izomeru A na izomer B šedesáti procent rovnovážné hodnoty. Předpokládejte, že aktivitní koeficienty všech složek jsou rovny jedné.

[78 h]

Řešení

$$T = 815,6 \text{ K}$$
$$k_+ = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$$

Bilance:

$$\begin{array}{l} c_A = c_{A0} - x = c_{A0} (1 - \alpha) \\ c_B = c_{B0} + x = c_{B0} + c_{A0} \alpha, \quad c_{B0} = 0 \\ \hline \Sigma c = c_{A0} \end{array}$$

Výpočet K .

• v rovnováze: 20 mol.% složky A: $\frac{c_{A,\text{rov}}}{\Sigma c} = 0,2 \Rightarrow c_{A,\text{rov}} = 0,2 c_{A0}$

$$c_{B,\text{rov}} = \alpha_{\text{rov}} c_{A0} = 0,8 c_{A0}$$
$$\alpha_{\text{rov}} = 0,8$$

$$K = \frac{c_{B,\text{rov}}}{c_{A,\text{rov}}} = \frac{\alpha_{\text{rov}}}{1 - \alpha_{\text{rov}}} = \frac{0,8}{0,2} = 4$$

• v čase τ

přeměna A na B je $x = c_{A0} - c_A = 0,6 x_{\text{rov}} = 0,6 \cdot 0,8 c_{A0}$

$$\alpha = 0,48$$

Rychlostní rovnice:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_{c+} \cdot c_A - k_{c-} \cdot c_B$$
$$c_{A0} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} = k_{c+} \cdot c_{A0} \cdot (1 - \alpha) - k_{c-} \cdot c_{A0} \cdot \alpha = k_{c+} \cdot c_{A0} \cdot \left(1 - \alpha \cdot \frac{K_c + 1}{K_c}\right)$$

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

$$\tau = \frac{\ln\left(1 - \alpha \cdot \frac{K+1}{K}\right)}{-k_{c+} \cdot \frac{K+1}{K}} = \frac{\ln\left(1 - 0,48 \cdot \frac{4+1}{4}\right)}{(-9,4 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{4+1}{4})} = 77,982 \text{ h}$$