Úloha 3-4 Protisměrné reakce oboustranně prvého řádu, výpočet rychlostních konstant

Při studiu kinetiky reakce **D(g) $\rightleftarrows$ B(g)** byla do reaktoru uvedena počáteční směs, která obsahovala 9 molů složky D a 1 mol dusíku (inert) v 1 m^3 a po 17 min bylo analýzou zjištěno, že reakční směs v tomto okamžiku obsahovala 12 mol.% složky B. Při teplotě 632 K má standardní reakční Gibbsova energie hodnotu 3642 J mol^{-1}. Vypočítejte hodnoty rychlostních konstant přímé a zpětné reakce. Obě reakce jsou prvého řádu. Je možno předpokládat, že všechny plynné složky se chovají ideálně.

[$k_+ = 0{,}01\ \text{min}^{-1}$; $k_- = 0{,}02\ \text{min}^{-1}$]

Řešení

$T = 632$ K

$\Delta_r G^\ominus = 3642$ J mol^{-1}

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{3642}{8{,}314\cdot 632}\right) = 0{,}5$$

Bilance:

$$c_D = c_{D0} - x = c_{D0}\,(1-\alpha)$$

$$c_B = c_{B0} + x = c_{B0} + c_{D0}\,\alpha \quad , \quad c_{B0} = 0$$

$$c_{inert} = (c_{inert})_0$$

$$\Sigma c = c_{D0} + (c_{inert})_0 = 9 + 1 = 10\ \text{mol m}^{-3}$$

$c_{D0} =$ 9 mol m^{-3}

$(c_{inert})_0 =$ 1 mol m^{-3}

$\tau =$ 17 min , $\dfrac{c_B}{\Sigma c} = 0{,}12$

$$\frac{c_{D0}\cdot\alpha}{c_{D0} + (c_{inert})_0} = 0{,}12 \;\Rightarrow\; 9\,\alpha = 0{,}12\cdot 10 \;\Rightarrow\; \alpha = \frac{1{,}2}{9}$$

Rychlostní rovnice:

$$-\frac{dc_D}{d\tau} = k_{c+}\cdot c_D - k_{c-}\cdot c_B$$

$$c_{D0}\cdot\frac{d\alpha}{d\tau} = k_{c+}\cdot c_{D0}\cdot(1-\alpha) - k_{c-}\cdot c_{D0}\cdot\alpha = k_{c+}\cdot c_{D0}\cdot\left(1-\alpha\cdot\frac{K_c+1}{K_c}\right)$$

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

$$k_{c1} = -\frac{K}{(K+1)\cdot\tau}\cdot\ln\left(1-\alpha\cdot\frac{K+1}{K}\right)$$

$$k_{c1} = -\frac{K}{(K+1)\cdot\tau}\cdot\ln\left(1-\alpha\cdot\frac{K+1}{K}\right) = -\frac{0{,}5}{1{,}5\cdot 17}\cdot\ln\left(1-\frac{1{,}2}{9}\cdot\frac{1{,}5}{0{,}5}\right) = 0{,}01\ \text{min}^{-1}$$

$$K = \frac{k_{c+}}{k_{c-}} \;\Rightarrow\; k_{c-} = \frac{k_{c+}}{K} = \frac{0{,}01}{0{,}5} = 0{,}02\ \text{min}^{-1}$$