

Úloha 3-8 Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, teplotní závislost, výpočet přeměny

Reakce $D \rightleftharpoons R$ probíhá ve vodném roztoku v obou směrech kinetikou prvního řádu. Při teplotě 40°C bylo v roztoku, který na počátku obsahoval 0,2 mol D/dm³, po 20 min zjištěno v 1 dm³ 0,12 molu R. Rovnováha se ustavila při koncentraci složky D, $c_{D\text{rov}} = 64 \text{ mmol dm}^{-3}$. Při teplotě 20°C vzrostl rovnovážný stupeň přeměny na hodnotu $\alpha_{\text{rov}} = 0,84$. Rychlostní konstanta zpětné reakce má při této teplotě hodnotu $k_- = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

- (a) Vypočítejte aktivační energii a předexponenciální faktor pro přímou i zpětnou reakci a dále reakční teplo uvažované reakce. Předpokládejte, že tyto veličiny jsou v daném rozmezí teplot konstantní.
- (b) Při teplotě 30°C vypočítejte okamžité koncentrace c_D a c_R po 28 min od počátku reakce, jestliže 5 dm³ výchozí směsi obsahovalo 2 moly D a 0,5 molu R. Jaké chyby byste se dopustili ve výpočtu, kdybyste pokládali reakci za jednosměrnou?

$$\left[\begin{array}{l} \text{(a) } E_+^* = 54,763 \text{ kJ mol}^{-1}, A_+ = 1,655 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \\ E_-^* = 89,278 \text{ kJ mol}^{-1}, A_- = 4,456 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}, \Delta_r H^\ominus = -34,515 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \text{(b) } c_D = 0,1917 \text{ mol dm}^{-3}, c_R = 0,3083 \text{ mol dm}^{-3}, \\ \text{jednosměrná reakce: } c_D = 0,1445 \text{ mol dm}^{-3}, c_R = 0,3555 \text{ mol dm}^{-3} \end{array} \right]$$

Řešení

- (a) Teplotní závislost rychlostních konstant

Pro přímou i zpětnou reakci platí Arrheniova rovnice

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E^*}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad [1]$$

Pro reakční teplo platí

$$\Delta_r H^\ominus = E_+^* - E_-^* \quad [2]$$

- 1) Výpočet rychlostních konstant při teplotě T_1

$$T_1 = 313,15 \text{ K}$$

$$\tau_1 = 20 \text{ min} = 1200 \text{ s}$$

$$\text{Bilance: } c_{D0} = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}, \quad c_{R0} = 0$$

$$c_D = c_{D0} - x$$

$$c_R = x = 0,12 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$-\frac{dc_D}{d\tau} = k_{c+} \cdot c_D - k_{c-} \cdot c_R = k_{c+} \cdot (c_{D0} - x) - k_{c-} \cdot x =$$

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

$$\ln \frac{c_{D0}}{c_{D0} - x \cdot \left(\frac{K_c + 1}{K_c} \right)} = k_{c+} \cdot \frac{K_c + 1}{K_c} \cdot \tau, \quad K_c = K$$

$$\text{Rovnovážná konstanta } K_1 \text{ při } T_1 : c_{D\text{rov}} = 64 \text{ mmol dm}^{-3} = 0,064 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$x_{\text{rov}} = c_{D0} - c_{D\text{rov}} = 0,2 - 0,064 = 0,136 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{R\text{rov}} = x_{\text{rov}} =$$

$$K_1 = \frac{c_{R\text{rov}}}{c_{D\text{rov}}} = \frac{0,2 - 0,064}{0,064} = 2,125$$

$$k_{c+}(T_1) = -\frac{K_1}{(K_1 + 1) \cdot \tau} \cdot \ln \left(1 - \frac{x}{c_{D0}} \cdot \frac{K_1 + 1}{K_1} \right) = -\frac{2,125}{3,125 \cdot 20 \cdot 60} \cdot \ln \left(1 - \frac{0,12}{0,2} \cdot \frac{3,125}{2,125} \right) =$$

$$= 1,2127 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{c-}(T_1) = \frac{k_{c+}(T_1)}{K_1} = \frac{1,2127 \cdot 10^{-3}}{2,125} = 5,7068 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

2) Výpočet rychlostních konstant při teplotě T_2

$$T_2 = 293,15 \text{ K}, \quad \alpha_{\text{rov}} = 0,84$$

$$k_{-}(T_2) = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$K_2 = \frac{c_{\text{R roV}}}{c_{\text{D roV}}} = \frac{c_{\text{D0}} \cdot \alpha_{\text{rov}}}{c_{\text{D0}} \cdot (1 - \alpha_{\text{rov}})} = \frac{0,84}{1 - 0,84} = 5,25$$

$$k_{+}(T_2) = K_2 \cdot k_{-}(T_2) = 5,25 \cdot 5,5 \cdot 10^{-5} = 2,8875 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Výpočet aktivačních energií a předexponenciálních faktorů

Přímá reakce:

$$E_{+}^{*} = \frac{R \cdot \ln \frac{k_{c1}(T_1)}{k_{c1}(T_2)}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{1,2127 \cdot 10^{-3}}{2,8875 \cdot 10^{-4}}}{\frac{1}{293,15} - \frac{1}{313,15}} = 54\,763 \text{ J mol}^{-1}$$

$$A_{+} = k_{c+}(T_1) \cdot \exp \left(+ \frac{E_{+}^{*}}{RT_1} \right) = 1,2127 \cdot 10^{-3} \cdot \exp \left(+ \frac{54763}{8,314 \cdot 313,15} \right) = 1,65487 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

Zpětná reakce:

$$E_{-}^{*} = \frac{R \cdot \ln \frac{k_{c-}(T_1)}{k_{c-}(T_2)}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{5,7068 \cdot 10^{-4}}{5,5 \cdot 10^{-5}}}{\frac{1}{293,15} - \frac{1}{313,15}} = 89\,278 \text{ J mol}^{-1}$$

$$A_{-} = k_{c-}(T_1) \cdot \exp \left(+ \frac{E_{-}^{*}}{RT_1} \right) = 5,7068 \cdot 10^{-4} \cdot \exp \left(+ \frac{89278}{8,314 \cdot 313,15} \right) = 4,455 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

Reakční teplo:

$$\Delta_r H^{\ominus} = E_{+}^{*} - E_{-}^{*} = 54\,763 - 89\,278 = -34\,515 \text{ J mol}^{-1}$$

(b) Výpočet okamžitých koncentrací při teplotě $T_3 = 303,15 \text{ K}$

Rychlostní a rovnovážná konstanta

$$k_{c+}(T_3) = A_{+} \cdot \exp \left(- \frac{E_{+}^{*}}{RT_3} \right) = 1,65487 \cdot 10^6 \cdot \exp \left(- \frac{54763}{8,314 \cdot 303,15} \right) = 6,0592 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{c-}(T_3) = A_{-} \cdot \exp \left(- \frac{E_{-}^{*}}{RT_3} \right) = 4,455 \cdot 10^{11} \cdot \exp \left(- \frac{89278}{8,314 \cdot 303,15} \right) = 1,8413 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_3 = 28 \text{ min} = 1680 \text{ s}$$

$$c_{\text{D0}} = 2/5 = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{\text{R0}} = 0,5/5 = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{\text{D}} = c_{\text{D0}} - x$$

$$c_{\text{R}} = c_{\text{R0}} + x$$

Rychlostní rovnice:

$$-\frac{dc_D}{d\tau} = k_{c+} \cdot c_D - k_{c-} \cdot c_R = k_{c+} \cdot (c_{D0} - x) - k_{c-} \cdot (c_{R0} + x)$$

$$+\frac{dx}{d\tau} = k_{c+} \cdot c_{D0} - k_{c-} \cdot c_{R0} - x \cdot (k_{c+} + k_{c-})$$

$$-\ln \frac{k_{c+} \cdot c_{D0} - k_{c-} \cdot c_{R0} - x \cdot (k_{c+} + k_{c-})}{k_{c+} \cdot c_{D0} - k_{c-} \cdot c_{R0}} = (k_{c+} + k_{c-}) \cdot \tau$$

$$x = \frac{k_{c+} \cdot c_{D0} - k_{c-} \cdot c_{R0}}{(k_{c+} + k_{c-})} \cdot (1 - \exp[-(k_{c+} + k_{c-}) \cdot \tau]) =$$

$$= \frac{6,0592 \cdot 10^{-4} \cdot 0,4 - 1,8413 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1}{6,0592 \cdot 10^{-4} + 1,8413 \cdot 10^{-4}} \cdot (1 - \exp[-(6,0592 \cdot 10^{-4} + 1,8413 \cdot 10^{-4}) \cdot 1680])$$

$$x = 0,20829$$

nebo:

$$K = \frac{k_+(T_3)}{k_-(T_3)} = \frac{6,0592 \cdot 10^{-4}}{1,8413 \cdot 10^{-4}} = 3,2907$$

$$\ln \frac{c_{D0} \cdot K - c_{R0}}{c_{D0} \cdot K - c_{R0} - x \cdot (K + 1)} = k_+(T_3) \cdot \frac{K + 1}{K} \cdot \tau$$

$$\ln \frac{0,4 \cdot 3,2907 - 0,1}{0,4 \cdot 3,2907 - 0,1 - x \cdot (3,2907 + 1)} = 6,0592 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{3,2907 + 1}{3,2907} \cdot 1680$$

$$\ln \frac{1,21628}{1,21628 - 4,2907 \cdot x} = 1,327286$$

$$1,21628 - 4,2907 \cdot x = 0,2652 \cdot 1,21628$$

$$x = 0,20829$$

$$c_D = c_{D0} - x = 0,4 - 0,20829 = 0,19171 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_R = c_{R0} + x = 0,1 + 0,20829 = 0,30829 \text{ mol dm}^{-3}$$

Jednosměrná reakce:

$$\ln \frac{c_{D0} - x}{c_{D0}} = -k_{c+}(T_3) \cdot \tau$$

$$x = c_{D0} \cdot (1 - \exp[-k_{c+}(T_3) \cdot \tau]) = 0,4 \cdot (1 - \exp[-6,0592 \cdot 10^{-4} \cdot 1680]) = 0,2555 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_D = c_{D0} - x = 0,4 - 0,2555 = 0,14453 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_R = c_{R0} + x = 0,1 + 0,2555 = 0,3555 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\Delta(c_D) = \frac{0,14453 - 0,19171}{0,19171} \cdot 100 = -24,6 \%$$

$$\Delta(c_R) = \frac{0,3555 - 0,30829}{0,30829} \cdot 100 = +15,3 \%$$

Zanedbáme-li zpětnou reakci, je vypočtená hodnota okamžité koncentrace D o 24,6 % menší, vypočtená hodnota okamžité koncentrace produktu R o 15,3 % větší.