

Úloha 3-13 Protisměrné reakce, kinetická analýza

Při sledování izomerace cis-1,2-dimethylcyklopropanu na trans-izomer (reaktor na počátku obsahoval pouze cis-izomer), o níž se předpokládá, že je reakcí oboustranně prvního řádu, bylo při teplotě 435°C zjišťováno složení reagující směsi v závislosti na čase:

Pomocí těchto dat ověřte, je-li předpoklad o řádu reakce správný a vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce a rychlostní konstanty přímé i zpětné reakce.

$$[K = 7/3, k_+ = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}; k_- = 9,857 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}]$$

τ / s	mol.% cis-izomeru
0	100
45	90,2
90	82,9
225	62,7
360	50,8
585	40,5
∞	30

Řešení

cis \rightleftharpoons trans

$$\begin{aligned} \text{Bilance: } c_{\text{cis}} &= c_{\text{cis}0} - x = c_{\text{cis}0} (1 - \alpha) \\ c_{\text{trans}} &= c_{\text{trans}0} + x = c_{\text{trans}0} + c_{\text{cis}0} \alpha, \quad c_{\text{trans}0} = 0 \\ \hline \Sigma c &= c_{\text{cis}0} \end{aligned}$$

Pro reakci prvního řádu v obou směrech:

$$-\frac{dc_{\text{cis}}}{d\tau} = k_{c+} \cdot c_{\text{cis}} - k_{c-} \cdot c_{\text{trans}}$$

$$c_{\text{cis}0} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} = k_{c+} \cdot c_{\text{cis}0} \cdot (1 - \alpha) - k_{c-} \cdot c_{\text{cis}0} \cdot \alpha = k_{c+} \cdot c_{\text{cis}0} \cdot \left(1 - \alpha \cdot \frac{K_c + 1}{K_c}\right)$$

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

Tabulka uvádí mol.% cis-izomeru, tj.

$$100 \cdot \frac{c_{\text{cis}}}{c_{\text{cis}0}} = 100 \cdot (1 - \alpha)$$

Pro $\tau \rightarrow \infty$: $(1 - \alpha_{\infty}) = (1 - \alpha_{\text{rov}}) = 0,3$. Rovnovážná konstanta:

$$K_c = \frac{c_{\text{trans, rov}}}{c_{\text{cis, rov}}} = \frac{\alpha_{\text{rov}}}{1 - \alpha_{\text{rov}}} = \frac{0,7}{0,3} = 7/3, \quad \frac{K_c + 1}{K_c} = \frac{\frac{7}{3} + 1}{\frac{7}{3}} = \frac{10}{7}$$

Za předpokladu, že reakce je prvního řádu v obou směrech, bude závislost Y na čase lineární.

τ / s	$100(1 - \alpha)$	α	Y	k_{c+} / s^{-1}
0	0	1	0	
45	90,2	0,098	0,1508229	0,0023461
90	82,9	0,171	0,2800919	0,0021785
225	62,7	0,373	0,7611202	0,0023679
360	50,8	0,492	1,2135423	0,0023597
585	40,5	0,595	1,89712	0,0022701

průměr 0,0023045

$$Y = \underbrace{k_{c+} \cdot \frac{K_c + 1}{K_c}}_{\text{směrnice}} \cdot \tau$$

$$Y = 0,00328581 \cdot \tau$$

$$k_{c+} = \frac{0,00328581}{\frac{K_c + 1}{K_c}} = \frac{0,00328581}{\frac{10}{7}} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{c-} = \frac{k_{c+}}{K_c} = \frac{0,0023}{\frac{7}{3}} = 9,857 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

