Úloha 3-12 Protisměrné reakce, kinetická analýza

Rovnováha reakce

trans-CHO=CHO ⇄ cis-CHO=CHO

τ /min	α
7	0,061
9	0,080
11	0,093
13	0,114
16	0,133

se při teplotě 521°C ustavuje při stupni přeměny α_{rov} = 0,59. V tabulce je uvedena závislost stupně přeměny na čase, naměřená při této teplotě v uzavřeném reaktoru, v němž na začátku byl přítomen jen izomer trans.

Ověřte, je-li správný předpoklad, že reakce je oboustranně prvého řádu a vypočtěte hodnoty rychlostních konstanty přímé a zpětné reakce.

[$n = 1$, $k_+ = 9{,}461 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}, $k_- = 6{,}575 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}]

Řešení

Pro reakci prvého řádu v obou směrech:

$$-\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{T}}{\mathrm{d}\tau} = k_{c+} \cdot c_\mathrm{T} - k_{c-} \cdot c_\mathrm{C}$$

Bilance: $c_\mathrm{T} = c_\mathrm{T0} - x = c_\mathrm{T0}\,(1-\alpha)$

$c_\mathrm{C} = c_\mathrm{C0} + x = c_\mathrm{C0} + c_\mathrm{A0}\,\alpha$, $c_\mathrm{C0} = 0$

$\Sigma c = c_\mathrm{A0}$

$$c_\mathrm{T0} \cdot \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}\tau} = k_{c+} \cdot c_\mathrm{T0} \cdot (1-\alpha) - k_{c-} \cdot c_\mathrm{T0} \cdot \alpha = k_{c+} \cdot c_\mathrm{T0} \cdot (1 - \alpha \cdot \frac{K_c + 1}{K_c})$$

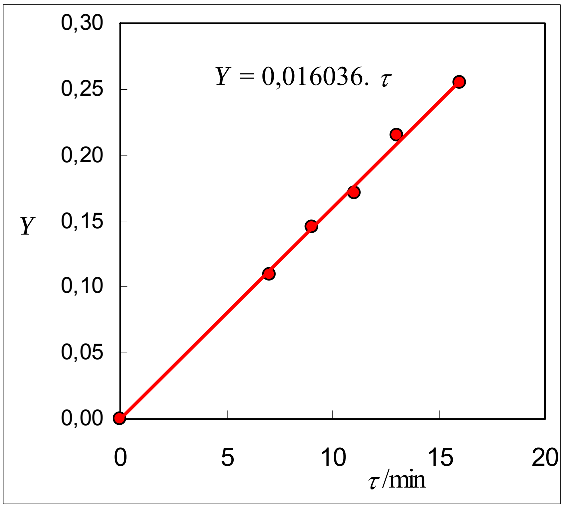
$$\underbrace{-\ln\left(1 - \alpha \cdot \frac{K_c+1}{K_c}\right)}_{Y} = k_{c+} \cdot \frac{K_c+1}{K_c} \cdot \tau$$

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

V rovnováze: $\alpha_{rov} = 0{,}59$

$$K_c = \frac{c_{\mathrm{C\,rov}}}{c_{\mathrm{T\,rov}}} = \frac{\alpha_{rov}}{1-\alpha_{rov}} = \frac{0{,}59}{1-0{,}41} = 1{,}439$$

τ /min	α	Y	$k_{c+} = \dfrac{Y \cdot K_c}{(K_c+1)\cdot\tau}$ /min^{-1}
0	0	0	
7	0,061	0,109134	0,0091984
9	0,08	0,145712	0,0095522
11	0,093	0,171533	0,0092004
13	0,114	0,214705	0,0097443
16	0,133	0,255439	0,0094193
		průměr	0,0094229



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

$Y = 0{,}016036.\ \tau$

$$k_{c+} \cdot \frac{K_c+1}{K_c} = 0{,}016036$$

$$k_{c+} = 0{,}16036 \cdot \frac{1{,}439}{1{,}439+1} = 0{,}0094612 \text{ min}^{-1}$$

$$k_{c-} = \frac{k_{c+}}{K_c} = \frac{0{,}0094612}{1{,}439} = 6{,}575 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$