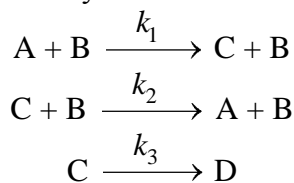


Uvažujte reakci, probíhající v těchto následných krocích:



- (a) Za předpokladu, že C je reaktivní meziprodukt, jehož koncentraci není možno stanovit, napište vztah pro rychlost tvorby D.
 (b) Jak se změní odvozená kinetická rovnice, předpokládáme-li, že rychlost druhé z elementárních reakcí je podstatně vyšší než rychlost třetí reakce? Aktivační energie jednotlivých reakcí mají hodnoty: $E_1^* = 15 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_2^* = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_3^* = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítejte zdánlivou aktivační energii reakce za těchto podmínek.

$$\left[\text{(a)} \frac{dc_D}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot c_A \cdot c_B}{k_3 + k_2 \cdot c_B} ; \text{(b)} \frac{dc_D}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \cdot c_A \quad (k_2 \cdot c_B \gg k_3), E^* = -15 \text{ kJ mol}^{-1} \right]$$

Řešení

Rychlost reakce = rychlost vzniku D: $\frac{dc_D}{d\tau} = k_3 \cdot c_C$

C – nestálý meziprodukt

$$\frac{dc_C}{d\tau} = 0 = k_1 \cdot c_A \cdot c_B - k_2 \cdot c_B \cdot c_C - k_3 \cdot c_C \quad \Rightarrow \quad c_C = \frac{k_1 \cdot c_A \cdot c_B}{k_3 + k_2 \cdot c_B}$$

$$\text{(a)} \quad \frac{dc_D}{d\tau} = k_3 \cdot \frac{k_1 \cdot c_A \cdot c_B}{k_3 + k_2 \cdot c_B}$$

$$\text{(b)} \quad \frac{dc_D}{d\tau} = k_3 \cdot \frac{k_1 \cdot c_A \cdot c_B}{\cancel{k_3} + k_2 \cdot c_B} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \cdot c_A$$

\swarrow
 $k_3 \ll k_2 \cdot c_B$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E^*}{RT}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} + \frac{d \ln k_3}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1^*}{RT} + \frac{E_3^*}{RT} - \frac{E_2^*}{RT}$$

$$E^* = E_1^* + E_3^* - E_2^* = 15 + 10 - 40 = -15 \text{ kJ mol}^{-1}$$