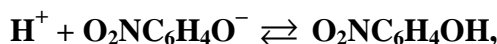


Úloha 3-14 Protisměrné reakce, relaxační kinetika

Stanovte hodnoty rovnovážné konstanty (standardní stav $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) a rychlostních konstant přímé a zpětné reakce pro děj



probíhající v ideálním roztoku. Při teplotě 27°C byly měřeny relaxační časy:

1. $\varphi_1 = 1,6 \mu\text{s}$ při rovnovážných koncentracích $(c_{\text{H}^+})_{\text{rov}} = (c_{\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}^-})_{\text{rov}} = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$
2. $\varphi_2 = 3,0 \mu\text{s}$ při rovnovážných koncentracích $(c_{\text{H}^+})_{\text{rov}} = 5,5 \cdot 10^{-6}$ a $(c_{\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}^-})_{\text{rov}} = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$
[$k_{+} = 3,514 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{-} = 13553,6 \text{ s}^{-1}$; $K = 2,593 \cdot 10^6$]

Řešení:

označení: $\text{H} = \text{H}^+$, $\text{B} = \text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}^-$, $\text{R} = \text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$,
 $\Delta = x - x_{\text{rov}}$, $x = \Delta - x_{\text{rov}}$

Balance: $c(\text{H}^+) = c_{\text{H}} = c_{\text{H0}} - x = c_{\text{H0}} - (\Delta + x_{\text{rov}}) = c_{\text{H0}} - \Delta - x_{\text{rov}}$

$c(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}^-) = c_{\text{B}} = c_{\text{B0}} + x = c_{\text{B0}} + \Delta + x_{\text{rov}}$

$c(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}) = c_{\text{R}} = c_{\text{R0}} + x = c_{\text{R0}} + \Delta + x_{\text{rov}}$

$$-\frac{dc_{\text{H}}}{d\tau} = -\frac{dc_{\text{B}}}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = \frac{d\Delta}{d\tau} = k_{+}(c_{\text{H0}} - x) \cdot (c_{\text{B0}} - x) - k_{-} \cdot x$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta}{d\tau} &= k_{+} \cdot [c_{\text{H0}} - (\Delta + x_{\text{rov}})] \cdot [c_{\text{B0}} - (\Delta + x_{\text{rov}})] - k_{-} \cdot (\Delta + x_{\text{rov}}) \\ &= k_{+} \cdot [(c_{\text{H0}} - x_{\text{rov}}) - \Delta] \cdot [(c_{\text{B0}} - x_{\text{rov}}) - \Delta] - k_{-} \cdot \Delta - k_{-} \cdot x_{\text{rov}} \quad (\Delta^2 \text{ zanedbatelné}) \\ &= k_{+} \cdot (c_{\text{H0}} - x_{\text{rov}}) \cdot (c_{\text{B0}} - x_{\text{rov}}) - \Delta \cdot (c_{\text{B0}} - x_{\text{rov}}) - \Delta \cdot (c_{\text{H0}} - x_{\text{rov}}) + \Delta^2 - k_{-} \cdot \Delta - k_{-} \cdot x_{\text{rov}} \\ &= \underbrace{k_{+} \cdot (c_{\text{H0}} - x_{\text{rov}}) \cdot (c_{\text{B0}} - x_{\text{rov}}) - k_{-} \cdot x_{\text{rov}}}_{=0} - \Delta \cdot \{k_{+} \cdot [(c_{\text{B0}} - x_{\text{rov}}) + (c_{\text{H0}} - x_{\text{rov}})] + k_{-}\} \end{aligned}$$

$$\frac{d\Delta}{d\tau} = -\Delta \cdot \{k_{+} \cdot [(c_{\text{B0}} - x_{\text{rov}}) + (c_{\text{H0}} - x_{\text{rov}})] + k_{-}\} = -\Delta \cdot \frac{1}{\varphi}$$

$$\frac{1}{\varphi} = k_{+} \cdot [(c_{\text{B0}} - x_{\text{rov}}) + (c_{\text{H0}} - x_{\text{rov}})] + k_{-} = k_{+} \cdot (c_{\text{Brov}} + c_{\text{Hrov}}) + k_{-}$$

$$1. \ 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \dots\dots\dots 1/\varphi_1 = 1,6 \mu\text{s} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}$$

$$2. \ c_{\text{Hrov}} = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \ c_{\text{Brov}} = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \dots\dots\dots \varphi_2 = 3,0 \mu\text{s} = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}$$

$$\frac{1}{1,6 \cdot 10^{-6}} = k_{+} \cdot (8,7 \cdot 10^{-6} + 8,7 \cdot 10^{-6}) + k_{-}$$

$$\frac{1}{3,0 \cdot 10^{-6}} = k_{+} \cdot (5,5 \cdot 10^{-6} + 3,6 \cdot 10^{-6}) + k_{-}$$

$$k_{+} = \frac{\frac{1}{1,6 \cdot 10^{-6}} - \frac{1}{3,0 \cdot 10^{-6}}}{17,4 \cdot 10^{-6} - 9,1 \cdot 10^{-6}} = 3,51406 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-} = \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-6}} - 3,51406 \cdot 10^{10} \cdot 17,4 \cdot 10^{-6} = 13553,56 \text{ s}^{-1}$$

$$K = \frac{k_{+}}{k_{-}} \cdot c^{\text{st}} = \frac{3,51406 \cdot 10^{10}}{13553,56} = 2,5927 \cdot 10^6 \quad (c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3})$$