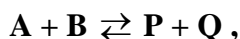


Úloha 3-15 Protisměrné reakce, relaxační kinetika

Jakou hodnotu relaxačního času je možno očekávat pro bi-bimolekulární reakci typu



jejíž rovnovážná konstanta pro standardní stav $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ má hodnotu a rychlostní konstanta přímé reakce je $k_{c+} = 2,43 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$? Počáteční koncentrace látek A a B jsou stejné, $c_{A0} = c_{B0} = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$. Předpokládejte ideální chování roztoku.

$$[\varphi = 6,173 \mu\text{s}]$$

Řešení:

$$\Delta = x - x_{\text{rov}}$$

$$\begin{aligned} \text{Balance: } c_A &= c_{A0} - x = c_{A0} - (\Delta + x_{\text{rov}}) = c_{A0} - \Delta - x_{\text{rov}} \\ c_B &= c_{B0} - x = c_{A0} - (\Delta + x_{\text{rov}}) = c_{A0} - \Delta - x_{\text{rov}} \quad , \quad (c_{A0} = c_{B0}) \\ c_P &= c_{P0} + x = \Delta + x_{\text{rov}} \quad , \quad (c_{P0} = 0) \\ c_Q &= c_{Q0} + x = \Delta + x_{\text{rov}} \quad , \quad (c_{Q0} = 0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -\frac{dc_A}{d\tau} &= -\frac{dc_B}{d\tau} = +\frac{dc_P}{d\tau} = +\frac{dc_Q}{d\tau} = +\frac{dx}{d\tau} = \frac{d\Delta}{d\tau} \\ &= k_{c+} \cdot c_A \cdot c_B - k_{c-} \cdot c_P \cdot c_Q = k_{c+} \cdot (c_{A0} - x)^2 - k_{c-} \cdot x^2 \end{aligned}$$

$$\frac{d\Delta}{d\tau} = k_{c+} [c_{A0} - (\Delta + x_{\text{rov}})]^2 - k_{c-} \cdot (\Delta + x_{\text{rov}})^2$$

$$\begin{aligned} &= k_{c+} [(c_{A0} - x_{\text{rov}})^2 - 2 \cdot (c_{A0} - x_{\text{rov}}) \cdot \Delta + \Delta^2] - k_{c-} [\Delta^2 + 2 \cdot \Delta \cdot x_{\text{rov}} + x_{\text{rov}}^2] \\ &= \underbrace{[k_{c+} \cdot (c_{A0} - x_{\text{rov}})^2 - k_{c-} \cdot x_{\text{rov}}^2]}_{\frac{dx_{\text{rov}}}{d\tau} = 0} - \underbrace{\Delta \cdot 2 \cdot [k_{c+} \cdot (c_{A0} - x_{\text{rov}}) + k_{c-} \cdot x_{\text{rov}}]}_{\frac{1}{\varphi}} + \underbrace{\Delta^2}_{\text{zanedbatelné}} \end{aligned}$$

$$\frac{1}{\varphi} = 2 k_{c+} \cdot (c_{A0} - x_{\text{rov}}) + 2 k_{c-} \cdot x_{\text{rov}}$$

$$K = \frac{c_{P\text{rov}} \cdot c_{Q\text{rov}}}{c_{A\text{rov}} \cdot c_{B\text{rov}}} = \frac{x_{\text{rov}}^2}{(c_{A0} - x_{\text{rov}})^2} \Rightarrow x_{\text{rov}} = \frac{c_{A0} \cdot \sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} = \frac{0,3 \cdot \sqrt{8,1 \cdot 10^{-3}}}{1 + \sqrt{8,1 \cdot 10^{-3}}} = 0,02477$$

$$k_{c+} = 2,43 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad k_{c-} = \frac{k_{c+}}{K} = \frac{2,43 \cdot 10^4}{8,1 \cdot 10^{-3}} = 3 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{1}{\varphi} = 2 \cdot 2,43 \cdot 10^4 \cdot (0,3 - 0,02477) + 2 \cdot 3 \cdot 10^6 \cdot 0,02477 = 161996,178 \text{ s}^{-1}$$

$$\varphi = 6,173 \cdot 10^{-6} \text{ s} = 6,173 \mu\text{s}$$