Úloha 3-15 Protisměrné reakce, relaxační kinetika

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

$$\mathbf{A + B \rightleftarrows P + Q}\,,$$

jejíž rovnovážná konstanta pro standardní stav $c^{st} = 1$ mol dm^{-3} má hodnotu a rychlostní konstanta přímé reakce je $k_{c+} = 2{,}43\cdot10^4$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}? Počáteční koncentrace látek A a B jsou stejné, $c_{A0} = c_{B0} = 0{,}3$ mol dm^{-3}. Předpokládejte ideální chování roztoku.

[$\varphi = 6{,}173$ μs]

Řešení:

$\Delta = x - x_{rov}$

Bilance:

$$c_A = c_{A0} - x = c_{A0} - (\Delta + x_{rov}) = c_{A0} - \Delta - x_{rov}$$

$$c_B = c_{B0} - x = c_{A0} - (\Delta + x_{rov}) = c_{A0} - \Delta - x_{rov} \quad , \quad (c_{A0} = c_{B0})$$

$$c_P = c_{P0} + x = \Delta + x_{rov} \quad , \quad (c_{P0} = 0)$$

$$c_Q = c_{Q0} + x = \Delta + x_{rov} \quad , \quad (c_{Q0} = 0)$$

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} = +\frac{dc_P}{d\tau} = +\frac{dc_Q}{d\tau} = +\frac{d\,x}{d\tau} = \frac{d\,\Delta}{d\tau}$$

$$= k_{c+}\cdot c_A\cdot c_B - k_{c-}\cdot c_B\cdot c_H = k_{c+}\cdot(c_{A0}-x)^2 - k_{c-}\cdot x^2$$

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

$$= k_{c+}\left[(c_{A0}-x_{rov})^2 - 2\cdot(c_{A0}-x_{rov})\cdot\Delta + \Delta^2\right] - k_{c-}\cdot[\Delta^2 + 2\cdot\Delta\cdot x_{rov} + x_{rov}^2]$$

$$= \underbrace{\left[k_{c+}\cdot(c_{A0}-x_{rov})^2 - k_{c-}\cdot x_{rov}^2\right]}_{\frac{d\,x_{rov}}{d\tau}=0} - \Delta\cdot\underbrace{2\cdot\left[k_{c+}\cdot(c_{A0}-x_{rov}) + k_{c-}\cdot x_{rov}\right]}_{\frac{1}{\varphi}} + \underbrace{\Delta^2}_{\text{zanedbatelné}}$$

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

$$K = \frac{c_{Prov}\cdot c_{Qrov}}{c_{Arov}\cdot c_{Brov}} = \frac{x_{rov}^2}{(c_{A0}-x_{rov})^2} \quad \Rightarrow \quad x_{rov} = \frac{c_{A0}\cdot\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}} = \frac{0{,}3\cdot\sqrt{8{,}1\cdot10^{-3}}}{1+\sqrt{8{,}1\cdot10^{-3}}} = 0{,}02477$$

$k_{c+} = 2{,}43\cdot10^4$ dm^3 mol^{-1} s^{-1} , $\quad k_{c-} = \dfrac{k_{c+}}{K} = \dfrac{2{,}43\cdot10^4}{8{,}1\cdot10^{-3}} = 3\cdot10^6$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}

$$\frac{1}{\varphi} = 2\cdot2{,}43\cdot10^4\cdot(0{,}3-0{,}02477) + 2\cdot3\cdot10^6\cdot0{,}02477 = 161996{,}178\ \text{s}^{-1}$$

$\varphi = 6{,}173\cdot10^{-6}$ s $= 6{,}173$ μs