Úloha 3-17 Relaxační kinetika

Pro rychlou reakci typu $A + 2\,B \rightleftarrows AB_2$ odvoďte vztah mezi rychlostními konstantami přímé a zpětné reakce a relaxačním časem. Při počátečních koncentracích c_{A0} = 0,3 mol dm^{-3}, c_{B0} = 0,7 mol dm^{-3}, byl naměřen relaxační čas φ = 2,7 μs a rovnovážná koncentrace AB_2 měla hodnotu 0,25 mol dm^{-3}. Vypočítejte rychlostní konstanty přímé a zpětné reakce.

[$1/\varphi = k_{c+}\cdot(c_{\mathrm{Brov}}^2 + 4\cdot c_{\mathrm{Arov}}\cdot c_{\mathrm{Brov}}) + k_{c-}$; k_{c+} = 4208754 (mol dm^{-3})$^{-2}$ s^{-1}; k_{c-} = 33670 s^{-1}]

Řešení:

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

$$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}\tau} = -\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}}{2\,\mathrm{d}\tau} = +\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{AB_2}}}{\mathrm{d}\tau} = +\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}\Delta}{\mathrm{d}\tau}$$

$$= k_+\cdot c_{\mathrm{A}}\cdot c_{\mathrm{B}}^2 - k_-\cdot c_{\mathrm{AB_2}}$$

bilance:
$$c_{\mathrm{A}} = c_{\mathrm{A0}} - x$$
$$c_{\mathrm{B}} = c_{\mathrm{B0}} - 2x$$
$$c_{\mathrm{AB2}} = x$$

$$\frac{\mathrm{d}\Delta}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} = k_+(c_{\mathrm{A0}} - x)\cdot(c_{\mathrm{B0}} - 2x)^2 - k_-\cdot x \quad , \quad x = \Delta + x_{\mathrm{rov1}}$$

$$= k_+[c_{\mathrm{A0}} - (\Delta + x_{\mathrm{rov1}})]\cdot[c_{\mathrm{B0}} - 2(\Delta + x_{\mathrm{rov1}})]^2 - k_-\cdot(\Delta + x_{\mathrm{rov1}})$$

$$= k_+[(c_{\mathrm{A0}} - x_{\mathrm{rov1}}) - \Delta]\cdot[(c_{\mathrm{B0}} - 2x_{\mathrm{rov1}})^2 - 4\,\Delta\cdot(c_{\mathrm{B0}} - 2x_{\mathrm{rov1}}) + 4\Delta^2] - k_-\cdot\Delta - k_-\cdot x_{\mathrm{rov1}}$$

$$= k_+\cdot[(c_{\mathrm{A0}} - x_{\mathrm{rov1}})\cdot(c_{\mathrm{B0}} - 2x_{\mathrm{rov1}})^2 - \Delta(c_{\mathrm{B0}} - 2x_{\mathrm{rov1}})^2 + \\ -4\cdot\Delta\cdot(c_{\mathrm{A0}} - x_{\mathrm{rov1}})\cdot(c_{\mathrm{B0}} - 2x_{\mathrm{rov1}}) + 4\Delta^2\cdot(c_{\mathrm{B0}} - 2x_{\mathrm{rov1}} - \Delta)] - k_-\cdot\Delta - k_-\cdot x_{\mathrm{rov1}}$$

$$\frac{\mathrm{d}\Delta}{\mathrm{d}\tau} = \underbrace{k_+\cdot[(c_{\mathrm{A0}} - x_{\mathrm{rov1}})\cdot(c_{\mathrm{B0}} - 2x_{\mathrm{rov1}})^2] - k_-\cdot x_{\mathrm{rov1}}}_{=0} + \\ + k_1\cdot[-4\cdot\Delta\cdot(c_{\mathrm{A0}} - x_{\mathrm{rov1}})\cdot(c_{\mathrm{B0}} - 2x_{\mathrm{rov1}}) - \Delta(c_{\mathrm{B0}} - 2x_{\mathrm{rov1}})^2] - k_-\cdot\Delta$$

$$\frac{\mathrm{d}\Delta}{\mathrm{d}\tau} = -\Delta\cdot\underbrace{\left\{k_+\cdot\left[(c_{\mathrm{B0}} - 2x_{\mathrm{rov1}})^2 + 4\cdot(c_{\mathrm{A0}} - x_{\mathrm{rov1}})\cdot(c_{\mathrm{B0}} - 2x_{\mathrm{rov1}})\right] + k_-\right\}}_{1/\varphi}$$

$$\frac{1}{\varphi} = k_+\cdot\left[(c_{\mathrm{B0}} - 2x_{\mathrm{rov1}})^2 + 4\cdot(c_{\mathrm{A0}} - x_{\mathrm{rov1}})\cdot(c_{\mathrm{B0}} - 2x_{\mathrm{rov1}})\right] + k_-$$

$$\frac{1}{\varphi} = k_+\cdot\left[c_{\mathrm{Brov}}^2 + 4\cdot c_{\mathrm{Arov}}\cdot c_{\mathrm{Brov}}\right] + k_- = k_{c+}\cdot\left[c_{\mathrm{Brov}}^2 + 4\cdot c_{\mathrm{Arov}}\cdot c_{\mathrm{Brov}}\right] + \frac{k_{c+}}{K_c}$$

$$\left(k_{c-} = \frac{k_{c+}}{K_c}\right)$$

c_{A0} = 0,3 mol dm^{-3}, c_{B0} = 0,7 mol dm^{-3},
φ = 2,7 μs
$(c_{AB2})_{rov}$ = 0,25 mol dm^{-3} = x_{rov}
$c_{Arov} = c_{A0} - x_{rov}$ = 0,3 – 0,25 = 0,05 mol dm^{-3}
$c_{Brov} = c_{A0} - 2\,x_{rov}$ = 0,7 – 2·0,25 = 0,2 mol dm^{-3}

$$K_c = \frac{(c_{\mathrm{AB2}})_{\mathrm{rov}}}{c_{\mathrm{Arov}}\cdot c_{\mathrm{Brov}}^2} = \frac{0,25}{0,05\cdot 0,2^2} = 125\ (\mathrm{mol\ dm^{-3}})^{-2}$$

$$k_{c+} = \frac{1}{\varphi \cdot \left[(c_{\mathrm{Brov}}^2 + 4 \cdot c_{\mathrm{Arov}} \cdot c_{\mathrm{Brov}}) + \frac{1}{K_c} \right]} = \frac{1}{2,7 \cdot 10^{-6} \cdot \left[(0,2^2 + 4 \cdot 0,05 \cdot 0,2) + \frac{1}{125} \right]}$$

$$= 4208754\ (\mathrm{mol\ dm^{-3}})^{-2}\ \mathrm{s^{-1}}$$

$$k_{c+} = \frac{k_{c-}}{K_c} = \frac{4,208754 \cdot 10^6}{125} = 33670\ \mathrm{s^{-1}}$$