## Úloha 3-16 Protisměrné reakce, relaxační kinetika

Standardní reakční Gibbsova energie pro dimerizační reakci **2A** $\rightleftarrows$ **A$_2$** má při teplotě 361 K hodnotu $\Delta_r G^\ominus$ = –3,491 kJ mol$^{-1}$. Při počáteční koncentraci vodného roztoku látky A $c_{A0}$ = 0,2 mol dm$^{-3}$ byl naměřen relaxační čas 5,2 $\mu$s. Jaký relaxační čas zjistíme při $c_{A0}$ = 0,6 mol dm$^{-3}$? Předpokládejte, že A i A$_2$ se ve vodném roztoku chovají ideálně. Standardní stav: složka v ideálním roztoku o koncentraci $c^{st}$ = 1 mol dm$^{-3}$.

[ $\varphi = 3{,}18\ \mu$s]

### Řešení:

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

Bilance: $c_A = c_{A0} - 2x = c_{A0} - 2(\Delta + x_{rov}) = c_{A0} - 2\Delta - 2x_{rov}$

$c_{A_2} = x = \Delta + x_{rov}$ , $(c_{A_2 0} = 0)$

$$-\frac{\mathrm{d}c_A}{2\,\mathrm{d}\tau} = \frac{2\,\mathrm{d}x}{2\,\mathrm{d}\tau} \quad , \quad +\frac{\mathrm{d}c_{A_2}}{\mathrm{d}\tau} = +\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}\Delta}{\mathrm{d}\tau}$$

$$\frac{\mathrm{d}\Delta}{\mathrm{d}\tau} = k_{c+}\cdot c_A^2 - k_{c-}\cdot c_{A_2} = k_{c+}\cdot(c_{A0} - 2x)^2 - k_{c-}\cdot x$$

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

$$= k_{c+}\left[(c_{A0} - 2x_{rov})^2 - 4\cdot(c_{A0} - 2x_{rov})\cdot\Delta + 4\Delta^2\right] - k_{c-}\cdot(\Delta + x_{rov})$$

$$= \underbrace{\left[k_{c+}\cdot(c_{A0} - 2x_{rov})^2 - k_{c-}\cdot x_{rov}\right]}_{\frac{\mathrm{d}x_{rov}}{\mathrm{d}\tau} = 0} - \Delta\cdot\underbrace{\left[4\cdot k_{c+}\cdot(c_{A0} - 2x_{rov}) + k_{c-}\right]}_{\frac{1}{\varphi}} + \underbrace{4k_{c+}\cdot\Delta^2}_{\text{zanedbatelné}}$$

$$\frac{1}{\varphi} = 4\cdot k_{c+}\cdot(c_{A0} - 2x_{rov}) + k_{c-} = k_{c+}\cdot\left(4\cdot(c_{A0} - 2x_{rov}) + \frac{1}{K_c}\right)$$

*Výpočet K*

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{\boldsymbol{RT}}\right) = \exp\left(-\frac{(-3491)}{8{,}314\cdot 361}\right) = 3{,}2 \ , \quad K = K_c\cdot c^{st} \quad , \quad c^{st} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_c = \frac{x_{rov}}{(c_{A0} - 2x_{rov})^2}$$

$$K_c\cdot(c_{A0}^2 - 4c_{A0}\cdot x_{rov} + x_{rov}^2) = x_{rov}$$

$$4K_c\cdot x_{rov}^2 - (4K_c\cdot c_{A0} + 1)\cdot x_{rov} + K_c\cdot c_{A0}^2 = 0$$

$$x_{rov} = \frac{(4K_c\cdot c_{A0} + 1) \pm \sqrt{(4K_c\cdot c_{A0} + 1)^2 - 16K_c^2\cdot c_{A0}^2}}{8K_c}$$

1. $c_{A0}$ = 0,2 mol dm$^{-3}$ , $\varphi$ = 5,2 $\mu$s – slouží k výpočtu $k_{c+}$

$3{,}2\cdot(0{,}2^2 - 2\cdot 0{,}2\cdot + x_{rov}^2) = x_{rov}$ $\Rightarrow$ $x_{rov} = 0{,}042427$( druhý kořen, $x_{rov} = 0{,}2357 > c_{A0}$ , nemá fyzikální smysl)

$$k_{c1} = \frac{1}{\varphi\left(4\cdot(c_{A0} - 2x_{rov}) + \frac{1}{K_c}\right)} = \frac{1}{5{,}2\cdot 10^{-6}\cdot\left(4\cdot(0{,}2 - 2\cdot 0{,}042427) + \frac{1}{3{,}2}\right)} = 248754 \text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$$

1. $c_{A0}$ = 0,6 mol dm$^{-3}$ , $\varphi$ = ?

$3{,}2 \cdot (0{,}6^2 - 2 \cdot 0{,}6 \cdot + x_{rov}{}^2) = x_{rov} \quad \Rightarrow \quad x_{rov} = 0{,}181$ ( druhý kořen, $x_{rov} = 0{,}497$, nemá fyzikální smysl , $c_A = 0{,}6 - 2 \cdot 0{,}497 = -0{,}394$)

$$\frac{1}{\varphi} = 248754 \cdot \left( 4 \cdot (0{,}6 - 2 \cdot 0{,}181) + \frac{1}{3{,}2} \right) = 334549{,}433 \text{ s}^{-1}$$

$\varphi = 3{,}179 \cdot 10^{-6}$ s = $3{,}18\ \mu$s