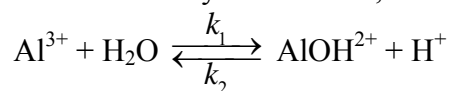


Úloha 3-18 Relaxační kinetika

Kinetika hydrolýzy hliníkového iontu ve zředěných roztocích,



byla při teplotě 25°C sledována relaxační metodou. Při jednom z pokusů byl naměřen relaxační čas 2,44 μs . Rovnovážné koncentrace měly produktů reakce hodnoty $c_{\text{rov}}(\text{H}^+) = 5,28 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ a $c_{\text{rov}}(\text{AlOH}^{2+}) = 3,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Pro rovnovážnou konstantu sledované reakce byl nalezen údaj

$$K_c = \frac{c_{\text{rov}}(\text{AlOH}^{2+}) \cdot c_{\text{rov}}(\text{H}^+)}{c_{\text{rov}}(\text{Al}^{3+})} = 3,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Stanovte hodnoty rychlostních konstant přímé a zpětné reakce.

$$[k_{c+} = 1,116 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}, k_{c-} = 3,456 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol s}^{-1}]$$

Řešení:

označení: $A = \text{Al}^3+$, $H = \text{H}^+$, $B = \text{AlOH}^{2+}$,

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

$$\text{Bilance: } c(\text{Al}^{3+}) = c_A = c_{A0} - x = c_{A0} - (\Delta + x_{\text{rov}}) = c_{A0} - \Delta - x_{\text{rov}}$$

$$c(\text{AlOH}^{2+}) = c_B = c_{B0} + x = c_{B0} + \Delta + x_{\text{rov}}$$

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

Přímá reakce je pseudoprvého řádu

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = +\frac{dc_B}{d\tau} = +\frac{dc_H}{d\tau} = +\frac{dx}{d\tau} = \frac{d\Delta}{d\tau} = k_+ \cdot c_A - k_- \cdot c_B \cdot c_H$$

$$\frac{d\Delta}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k_+ \cdot [c_{A0} - (\Delta + x_{\text{rov}})] - k_- \cdot [c_{B0} + (\Delta + x_{\text{rov}})] \cdot [c_{H0} + (\Delta + x_{\text{rov}})]$$

$$= k_+ \cdot [\underbrace{c_{A0} - x_{\text{rov}}}_{c_{A,\text{rov}}} - \Delta] - k_- \cdot [\underbrace{c_{B0} + x_{\text{rov}}}_{c_{B,\text{rov}}} + \Delta] \cdot [\underbrace{c_{H0} + x_{\text{rov}}}_{c_{H,\text{rov}}} + \Delta]$$

$$= k_+ \cdot [c_{A,\text{rov}} - \Delta] - k_- \cdot [c_{B,\text{rov}} + \Delta] \cdot [c_{H,\text{rov}} + \Delta]$$

$$= k_+ \cdot [c_{A,\text{rov}} - \Delta] - k_- \cdot [c_{B,\text{rov}} \cdot c_{H,\text{rov}} + \Delta \cdot c_{H,\text{rov}} + \Delta \cdot c_{B,\text{rov}} + \underbrace{\Delta^2}_{\text{zanedbáme}}]$$

$$= \underbrace{[k_+ \cdot c_{A,\text{rov}} - k_- \cdot c_{B,\text{rov}} \cdot c_{H,\text{rov}}]}_{\frac{dx_{\text{rov}}}{d\tau} = 0} - \Delta \cdot \underbrace{[k_+ + k_- \cdot (c_{H,\text{rov}} + c_{B,\text{rov}})]}_{\frac{1}{\varphi}}$$

$$\frac{1}{\varphi} = k_{c+} + k_{c-} \cdot (c_{H,\text{rov}} + c_{B,\text{rov}}) = k_{c+} + \frac{k_{c-}}{K_c} \cdot (c_{H,\text{rov}} + c_{B,\text{rov}})$$

$$\varphi = 2,44 \mu\text{s}$$

$$K_c = 3,23 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{rovnovážné koncentrace: } c_{\text{rov}}(\text{H}^+) = c_{H,\text{rov}} = 5,28 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{\text{rov}}(\text{AlOH}^{2+}) = c_{B,\text{rov}} = 3,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$k_{c+} = \frac{K_c}{\varphi(K_c + c_{H,\text{rov}} + c_{B,\text{rov}})} = \frac{3,23 \cdot 10^{-5}}{2,44 \cdot 10^{-6} \cdot (3,23 \cdot 10^{-5} + 5,28 \cdot 10^{-5} + 3,35 \cdot 10^{-5})}$$

$$k_{c+} = 1,116 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{c-} = \frac{k_{c+}}{K_c} = \frac{1,116 \cdot 10^5}{3,23 \cdot 10^{-5}} = 3,456 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol s}^{-1}$$