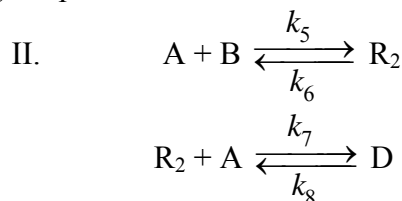
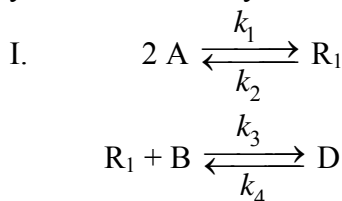


Úloha 4-3 Řešení reakčních schémat

Byla studována kinetika reakce $2A + B = D$. Výsledná kinetická rovnice, která dobře vyhovovala experimentálním datům v širokém rozmezí koncentrací (mol dm^{-3}), měla tvar

$$r / (\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}) = \frac{dc_D}{d\tau} = \frac{0,72 \cdot c_A^2 \cdot c_B}{1 + 2c_A}$$

Určete, který ze dvou navržených mechanismů vyhovuje experimentálním datům:



$$\left[\text{Mechanismus II pro } \frac{k_7 \cdot k_5}{k_6} \cdot c_A^2 \cdot c_B \gg k_8 \cdot c_D: \frac{dc_D}{d\tau} = \frac{\frac{k_7 \cdot k_5}{k_6} \cdot c_A^2 \cdot c_B}{1 + \frac{k_7}{k_6} \cdot c_A} = \frac{0,72 \cdot c_A^2 \cdot c_B}{1 + 2c_A} \right]$$

Řešení

I. Nestálý meziprodukt: R_1

Rychlost reakce = rychlost vzniku D: $\frac{dc_D}{d\tau} = k_3 \cdot c_B \cdot c_{R1} - k_4 \cdot c_D$

$$\frac{dc_{R1}}{d\tau} = k_1 \cdot c_A^2 - k_2 \cdot c_{R1} - k_3 \cdot c_{R1} \cdot c_B + k_4 \cdot c_D \Rightarrow c_{R1} = \frac{k_1 \cdot c_A^2 + k_4 \cdot c_D}{k_2 + k_3 \cdot c_B}$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_D}{d\tau} &= k_3 \cdot c_B \cdot \frac{k_1 \cdot c_A^2 + k_4 \cdot c_D}{k_2 + k_3 \cdot c_B} - k_4 \cdot c_D \\ &= \frac{k_3 \cdot c_B \cdot k_1 \cdot c_A^2 + \cancel{k_3 \cdot c_B \cdot k_4 \cdot c_D} - k_4 \cdot c_D \cdot k_2 - \cancel{k_4 \cdot c_D \cdot k_3 \cdot c_B}}{k_2 + k_3 \cdot c_B} \\ \frac{dc_D}{d\tau} &= \frac{\frac{k_3 \cdot k_1}{k_2} \cdot c_A^2 \cdot c_B - k_4 \cdot c_D}{1 + \frac{k_3}{k_2} \cdot c_B} - \text{nevyhovuje ani pro } \frac{k_3 \cdot k_1}{k_2} \cdot c_A^2 \cdot c_B \gg k_4 \cdot c_D \end{aligned}$$

II. Nestálý meziprodukt: R_2

Rychlost reakce = rychlost vzniku D: $\frac{dc_D}{d\tau} = k_7 \cdot c_A \cdot c_{R2} - k_8 \cdot c_D$

$$\frac{dc_{R2}}{d\tau} = k_5 \cdot c_A \cdot c_B - k_6 \cdot c_{R2} - k_7 \cdot c_{R2} \cdot c_A + k_8 \cdot c_D \Rightarrow c_{R2} = \frac{k_5 \cdot c_A \cdot c_B + k_8 \cdot c_D}{k_6 + k_7 \cdot c_A}$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_D}{d\tau} &= k_7 \cdot c_A \cdot \frac{k_5 \cdot c_A \cdot c_B + k_8 \cdot c_D}{k_6 + k_7 \cdot c_A} - k_8 \cdot c_D \\ &= \frac{k_7 \cdot c_A \cdot k_5 \cdot c_A \cdot c_B + \cancel{k_7 \cdot c_A \cdot k_8 \cdot c_D} - k_8 \cdot c_D \cdot k_6 - \cancel{k_8 \cdot c_D \cdot k_7 \cdot c_A}}{k_6 + k_7 \cdot c_A} \end{aligned}$$

$$\frac{dc_D}{d\tau} = \frac{\frac{k_7 \cdot k_5}{k_6} \cdot c_A^2 \cdot c_B - k_8 \cdot c_D}{1 + \frac{k_7}{k_6} \cdot c_A}$$

Je-li zpětná reakce druhého kroku výrazně pomalejší, platí

$$\frac{k_7 \cdot k_5}{k_6} \cdot c_A^2 \cdot c_B \gg k_8 \cdot c_D$$

a pak

$$\frac{dc_D}{d\tau} = \frac{\frac{k_7 \cdot k_5}{k_6} \cdot c_A^2 \cdot c_B}{1 + \frac{k_7}{k_6} \cdot c_A} = \frac{0,72 \cdot c_A^2 \cdot c_B}{1 + 2 c_A}$$

Z porovnání výsledné rovnice se zadanou kinetickou rovnicí dostaneme

$$\frac{k_7 \cdot k_5}{k_6} = 0,72 \quad , \quad \frac{k_7}{k_6} = 2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad \Rightarrow \quad k_5 = 0,72/2 = 0,36 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Rozměry rychlostních konstant:

$$[k_5] = \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$[k_6] = \text{min}^{-1}$$

$$[k_7] = \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$[k_8] = \text{min}^{-1}$$

$$\left[\frac{k_7}{k_6} \right] = \left[\frac{\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}}{\text{min}^{-1}} = \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \right]$$

$$\left[\frac{k_7 \cdot k_5}{k_6} \right] = \left[\frac{(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}) \cdot (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1})}{\text{min}^{-1}} = \text{dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1} \right]$$