Modelska analiza I 2023/24

5. naloga – Modeli kemijskih reakcij

1. Za model binarne reakcije

$$A + A \stackrel{p}{\rightleftharpoons} A + A^*$$
 $\downarrow B + C$

kjer je q/p=1000, integriraj sistem eksaktno in v aproksimaciji stacionarnega stanja za r/qA(0)=10.1,0.1!

2. Model reakcije $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$ vključuje naslednje stopnje:

$$\begin{split} \mathrm{Br}_2 &\rightleftharpoons 2\mathrm{Br},\\ \mathrm{Br} + \mathrm{H}_2 &\rightleftharpoons \mathrm{HBr} + \mathrm{H},\\ \mathrm{H} + \mathrm{Br}_2 &\rightarrow \mathrm{HBr} + \mathrm{Br}. \end{split}$$

Določi izraz za hitrost reakcije (npr. [HBr]) v aproksimaciji stacionarnega stanja in primerjaj z empiričnim izrazom

$$[HBr] = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{m + \frac{[HBr]}{[Br_2]}}.$$

Kako bi najlažje izmeril empirični konstanti k in m? Skiciraj časovne poteke za $[H_2]/[Br_2] = 100, 1, 0.01$ v začetnem stanju pri m = 2.5. Ali kaj pomaga, če že v začetno stanje primešamo mnogo HBr?

3. **Kemijske ure** so reakcije, ki stečejo s predvidljivim in ponavadi ostrim časovnim zamikom. Primer take reakcije je *jodova ura*, ki v eni izmed izvedb temelji na ravnotežju naslednjih reakcij:

$$\begin{split} S_2 O_8^{2-} + 2 I^- &\to I_2 + 2 S O_4^{2-}, \\ 2 S_2 O_3^{2-} + I_2 &\to 2 I^- + S_4 O_6^{2-}. \end{split}$$

Druga reakcija je bistveno hitrejša od prve, mehanizem merjenja časa pa je enakomerno porabljanje tiosulfata $S_2O_3^{2-}$. Če je persulfat $S_2O_8^{2-}$ v prebitku, lahko za aktivne spremenljivke vzamemo le $[I^-]$, $[I_2]$ in $[S_2O_3^{2-}]$.

Obe zgornji reakciji sta v resnici sosledji dveh binarnih reakcij preko kratkoživega prehodnega stanja. Prva reakcija je sestavljena iz stopenj

$$\begin{split} S_2O_8^{2-} + I^- &\xrightarrow{\mathrm{počasi}} IS_2O_8^{3-}, \\ IS_2O_8^{3-} + I^- &\xrightarrow{\mathrm{hitro}} I_2 + 2SO_4^{2-}, \end{split}$$

druga pa iz stopenj

$$\begin{split} S_2O_3^{2-} + I_2 & \xrightarrow{\mathrm{počasi}} IS_2O_3^- + I^-, \\ IS_2O_3^- + S_2O_3^{2-} & \xrightarrow{\mathrm{hitro}} I^- + S_4O_6^{2-}. \end{split}$$

V približku stacionarnega stanja izpelji kinetični zvezi za obe glavni reakciji. Razišči potek celotne reakcije in odvisnost trajanja reakcije od začetne koncentracije tiosulfata. Za razmerje hitrosti glavnih reakcij vzemi $\lambda=1,10,100$.