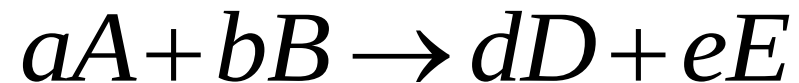


8. cvičení **Reakční kinetika**



$$v = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc_D}{dt} = \frac{1}{e} \frac{dc_E}{dt}$$

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta$$

v	okamžitá reakční rychlost
c_A	látková koncentrace látky A
k	rychlostní konstanta
α	reakční řád vzhledem k látce A

8. cvičení Reakční kinetika

Reakce prvního řádu

$A \rightarrow \text{produkty}$

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A$$

$$\frac{1}{c_A} dc_A = -k dt$$

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{1}{c_A} dc_A = \int_0^t -k dt$$

$$\ln c_A - \ln c_{A,0} = -kt + 0$$

$$\ln \frac{c_A}{c_{A,0}} = -kt$$

$$\frac{c_A}{c_{A,0}} = e^{-kt}$$

Poločas reakce

$$c_A = \frac{1}{2} c_{A,0}$$

$$\frac{\frac{1}{2} c_{A,0}}{c_{A,0}} = e^{-kt_{1/2}}$$

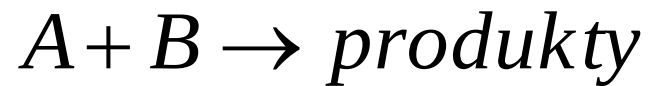
$$\frac{1}{2} = e^{-kt_{1/2}}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$\ln 2 = kt_{1/2} \longrightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

8. cvičení Reakční kinetika

Reakce druhého řádu



$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = kc_Ac_B$$

pokud $c_{A,0} = c_{B,0} \longrightarrow c_A = \frac{c_{A,0}}{kct_{A,0} + 1} \qquad t_{1/2} = \frac{1}{kc_{A,0}}$



$$v = -\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$$

$$c_A = \frac{c_{A,0}}{2kct_{A,0} + 1} \qquad t_{1/2} = \frac{1}{2kc_{A,0}}$$

8. cvičení **Reakční kinetika**

Závislost reakční rychlosti na teplotě (Arrheniova rovnice)

$$k = Ae^{-E_A/RT}$$

k	rychlostní konstanta
E_A	aktivační energie reakce
T	termodynamická teplota
R	univerzální plynová konstanta
A	předexponenciální faktor (na teplotě nezávislý)

1. Při studiu reakce $A + 2B \rightarrow \text{produkty}$ byly získány následující hodnoty počátečních reakčních rychlostí (okamžitá reakční rychlost při zahájení reakce) v závislosti na počátečních koncentracích výchozích látek:

$c_{A,0} / \text{mol.dm}^{-3}$	$c_{B,0} / \text{mol.dm}^{-3}$	$v_0 / \text{mol.dm}^{-3}.\text{s}^{-1}$
0,2	0,2	0,50
0,2	0,4	1,00
0,1	0,4	0,25

$$\ln a - \ln b = \ln \frac{a}{b}$$

$$\ln a^b = b \ln a$$

Určete tvar rychlostní rovnice pro tuto reakci.

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta \longrightarrow \ln v = \ln k + \alpha \ln c_A + \beta \ln c_B$$

$$\begin{aligned} \ln 0,5 &= \ln k + \alpha \ln 0,2 + \beta \ln 0,2 \\ \ln 1 &= \ln k + \alpha \ln 0,2 + \beta \ln 0,4 \\ \ln 0,25 &= \ln k + \alpha \ln 0,1 + \beta \ln 0,4 \end{aligned} \begin{aligned} &\longrightarrow \ln 0,5 - \beta \ln 0,2 = \ln 1 - \beta \ln 0,4 \\ &\longrightarrow \ln 1 - \alpha \ln 0,2 = \ln 0,25 - \alpha \ln 0,1 \end{aligned}$$

$$\beta = \frac{\ln \frac{0,5}{1}}{\ln \frac{0,2}{0,4}} = 1$$

$$0,5 = k 0,2^2 0,2^1 \longrightarrow k = 62,5$$

$$\alpha = \frac{\ln \frac{1}{0,25}}{\ln \frac{0,2}{0,1}} = \frac{\ln 4}{\ln 2} = \frac{2 \ln 2}{\ln 2} = 2$$

2. Pro reakci $A + 2B + 2C \rightarrow 2D + E$ byla metodou počátečních rychlostí určena rychlostní rovnice

$$v = k c_A^2 c_B c_C^3$$

V reakčním systému s počátečními koncentracemi $c_{A,0} = c_{B,0} = c_{C,0}$ byla určena hodnota počáteční rychlosti v_0 . Vypočítejte, kolikrát se tato hodnota rychlosti zvýší, zvýší-li se koncentrace všech tří výchozích látek na dvojnásobek (při zachování poměru reaktantů 1:1:1).

$$v_0 = k c_{A,0}^2 c_{B,0} c_{C,0}^3$$

$$c'_{A,0} = 2c_{A,0}$$

$$c'_{B,0} = 2c_{B,0}$$

$$c'_{C,0} = 2c_{C,0}$$

$$v'_0 = k (c'_{A,0})^2 c'_{B,0} (c'_{C,0})^3$$

$$v'_0 = k (2c_{A,0})^2 2c_{B,0} (2c_{C,0})^3 = k 2^2 c_{A,0}^2 2c_{B,0} 2^3 c_{C,0}^3 = 4 \cdot 2 \cdot 8 \cdot k c_{A,0}^2 c_{B,0} c_{C,0}^3$$

$$v'_0 = 64v_0$$

3. Stabilita léčiv je důležitým faktorem ve farmakologii. Sledovaný preparát se za rok rozložil ze 70%.
Vypočítejte rychlostní konstantu (udejte v jednotkách rok^{-1}), poločas a zbytek aktivní látky, který zůstane v léku po dvou letech. Uvažujte, že rozklad probíhá kinetikou reakce 1.řádu.

$$\frac{n_A}{n_{A,0}} = e^{-kt}$$

$$\frac{n_A}{n_{A,0}} = 0,3$$

$$0,3 = e^{-kt} \longrightarrow k = \frac{\ln 0,3}{-t} \quad k = 1,20 \text{rok}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$t_{1/2} = 0,576 \text{roku}$$

Po dvou letech

$$\frac{n_A}{n_{A,0}} = e^{-kt}$$

$$\frac{n_A}{n_{A,0}} = e^{(-1,20 \cdot 2)} = 0,09$$

4. Rychlostní konstanta tepelného rozkladu dimethyletheru má při teplotě 600°C hodnotu $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Rozklad popisuje rovnice: $(\text{CH}_3)_2\text{O (g)} \rightarrow \text{CH}_4 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{CO (g)}$, jde o reakci 1.řádu. Vypočítejte tlak v nádobě po 10 minutách reakce. Teplota je během celé reakce konstantní, předpokládá se ideální chování plynné směsi. Počáteční tlak dimethyletheru, který je na počátku reakce v reakční směsi sám, je 20 kPa.

$$\text{Na počátku} \quad n_{(\text{CH}_3)_2\text{O},0\text{min}} = \frac{p_{0\text{min}} V}{RT}$$

$$\text{Po 10 min} \quad n_{(\text{CH}_3)_2\text{O},10\text{min}} + n_{\text{CH}_4,10\text{min}} + n_{\text{H}_2,10\text{min}} + n_{\text{CO},10\text{min}} = \frac{p_{10\text{min}} V}{RT}$$

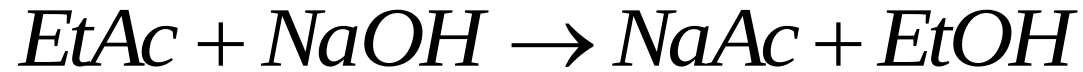
$$n_{(\text{CH}_3)_2\text{O},10\text{min}} = n_{(\text{CH}_3)_2\text{O},0\text{min}} e^{-kt} = \frac{p_{0\text{min}} V}{RT} e^{-kt}$$

$$n_{\text{CH}_4,10\text{min}} = n_{\text{H}_2,10\text{min}} = n_{\text{CO},10\text{min}} = n_{(\text{CH}_3)_2\text{O},0\text{min}} - n_{(\text{CH}_3)_2\text{O},10\text{min}} = \frac{p_{0\text{min}} V}{RT} - \frac{p_{0\text{min}} V}{RT} e^{-kt}$$

$$\frac{p_{10\text{min}} V}{RT} = \frac{p_{0\text{min}} V}{RT} e^{-kt} + 3 \left(\frac{p_{0\text{min}} V}{RT} - \frac{p_{0\text{min}} V}{RT} e^{-kt} \right)$$

$$p_{10\text{min}} = p_{0\text{min}} e^{-kt} + 3(p_{0\text{min}} - p_{0\text{min}} e^{-kt}) = p_{0\text{min}} (3 - 2e^{-kt}) = 20(3 - 2e^{(-4 \cdot 10^{-4} \cdot 600)}) \text{ kPa} = 28,53 \text{ kPa}$$

5. Zmýdelňování octanu ethylnatého je reakcí 2. řádu. Reakce byla studována při teplotě 25°C a počáteční koncentrace obou výchozích látek byly 0,0200 mol.dm⁻³. Po 30 min reakce byl zjištěn úbytek koncentrace NaOH na hodnotu 0,00410 mol.dm⁻³. Spočítejte rychlostní konstantu a poločas reakce.



$$c_{NaOH} = \frac{c_{NaOH,0}}{k t c_{NaOH,0} + 1} \longrightarrow k = \frac{\frac{c_{NaOH,0}}{c_{NaOH}} - 1}{t c_{NaOH,0}} =$$
$$= \frac{\frac{0,02}{0,0041} - 1}{(30 \cdot 60) \cdot 0,02} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} = 0,108 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k c_{NaOH,0}} = \frac{1}{0,108 \cdot 0,02} = 464 \text{ s}$$

6. Rychlostní konstanta alkalické hydrolýzy aspirinu je $0,0574 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ při 30°C a při 40°C je $0,107 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$. Jaká je aktivační energie hydrolýzy? (Uvažujte, že předexponenciální faktor je na teplotě nezávislý.)

$$k = Ae^{-E_A/RT}$$

$$k_1 = Ae^{-E_A/RT_1}$$

$$k_2 = Ae^{-E_A/RT_2}$$

$$\frac{k_1}{e^{-E_A/RT_1}} = \frac{k_2}{e^{-E_A/RT_2}}$$

$$\ln k_1 - (-E_A/RT_1) = \ln k_2 - (-E_A/RT_2)$$

$$(E_A/RT_1) - (E_A/RT_2) = \ln k_2 - \ln k_1$$

$$E_A \left(\frac{1}{RT_1} - \frac{1}{RT_2} \right) = \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$E_A = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{RT_1} - \frac{1}{RT_2}} = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{0,107}{0,0574}}{\frac{1}{303,15} - \frac{1}{313,15}} J \cdot \text{mol}^{-1} = \frac{5,178}{1,053 \cdot 10^{-4}} J \cdot \text{mol}^{-1} = 49154 J \cdot \text{mol}^{-1}$$