

1. KINETIKA JEDNODUCHÝCH REAKCÍ

01	Rychlost reakce, rychlosti přírůstku a úbytku jednotlivých složek	2
02	Rychlost reakce, rychlosti přírůstku a úbytku jednotlivých složek	2
03	Rychlost reakce, rychlosti přírůstku a úbytku jednotlivých složek	2
04	Přepočet rychlostních konstant	2
05	Diferenciální rychlostní rovnice neelementárních reakcí	2
06	Integrální rychlostní rovnice jednosměrné neelementární reakce, teplotní závislost	3
07	Integrální rychlostní rovnice reakce n -tého řádu	3
09	Kinetika nultého řádu	3
10	Teplotní závislost, stechiometrie reakce v roztoku	3
11	Teplotní závislost, výpočet zreagovaného množství, různé počáteční koncentrace	3
12	Reakce druhého řádu, stejné a různé počáteční koncentrace, teplotní závislost	4
13	Řád reakce a rychlostní konstanta z integrálních dat	4
14	Řád reakce a rychlostní konstanta z integrálních dat	4
15	Řád reakce a rychlostní konstanta z diferenciálních dat	4
16	Řád reakce a rychlostní konstanta diferenciální metodou počátečních rychlostí	4
17	Stanovení dílčích řádů reakce	5
18	Stanovení dílčích řádů reakce	5

	Typ reakce	Diferenciální rovnice	Integrální rovnice	Poločas
0.řád	$a A \rightarrow prod$	$\frac{dc_A}{(-a) d\tau} = k_c$	$c_A = c_{A0} - a \cdot k_c \cdot \tau$	$\frac{c_{A0}}{2 a k_c}$
1.řád	$a A \rightarrow prod$	$\frac{dc_A}{(-a) d\tau} = k_c \cdot c_A$	$\ln \frac{c_A}{c_{A0}} = -a \cdot k_c \cdot \tau$	$\frac{\ln 2}{a k_c}$
2.řád	$a A \rightarrow prod$ $a A + b B \rightarrow prod$ $\alpha = \beta = 1, c_{A0} = c_{B0}$	$\frac{dc_A}{(-a) d\tau} = k_c \cdot c_A^2$	$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = a \cdot k_c \cdot \tau$	$\frac{1}{c_{A0} \cdot a \cdot k_c}$
	$a A + b B \rightarrow prod$ $\alpha = \beta = 1, \frac{c_{A0}}{a} = \frac{c_{B0}}{b}$	$\frac{dc_A}{(-a) d\tau} = \frac{dc_B}{(-b) d\tau} = k_c \cdot c_A^2$	$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = b k_c \cdot \tau$ $\frac{1}{c_B} - \frac{1}{c_{B0}} = a \cdot k_c \cdot \tau$	$\frac{1}{c_{A0} \cdot b \cdot k_c} =$ $= \frac{1}{c_{B0} \cdot a \cdot k_c}$
	$a A + b B \rightarrow prod$ $\alpha = \beta = 1, \frac{c_{A0}}{a} \neq \frac{c_{B0}}{b}$	$\frac{dc_A}{(-a) d\tau} = \frac{dc_B}{(-b) d\tau} = k_c \cdot c_A \cdot c_B$	$\ln \frac{c_{B0} \cdot c_A}{c_{A0} \cdot c_B} =$ $= k_c \cdot (b c_{A0} - a c_{B0}) \cdot \tau$	$\frac{\ln \left(2 - \frac{a c_{B0}}{b c_{A0}} \right)}{k_c \cdot (b c_{A0} - a c_{B0})}$
řád n	$a A \rightarrow prod$	$\frac{dc_A}{(-a) d\tau} = k_c \cdot c_A^n$	$c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n} = a \cdot (n-1) \cdot k_c \cdot \tau$	$\left[\frac{2^{n-1} - 1}{a (n-1) \cdot k_c} \right] \cdot c_{A0}^{1-n}$

Pozn.: Pro reakce mezi plynnými složkami platí stejné vztahy, pouze místo koncentrací složek jsou použity parciální tlaky a $k_c \rightarrow k_p$.

01 Rychlost reakce, rychlosti přírůstku a úbytku jednotlivých složek

Rozklad kyseliny dusité je popsán stechiometrickou rovnicí

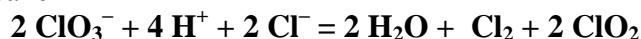


V jistém okamžiku od počátku reakce byla zjištěna reakční rychlost $J = 0,15 \text{ mol min}^{-1}$. Vypočítejte rychlost změny látkového množství (a) HNO_2 , (b) NO , (c) H_2O .

$$[(a) -0,45 \text{ mol min}^{-1}, (b) +0,30 \text{ mol min}^{-1}, (c) +0,15 \text{ mol min}^{-1}]$$

02 Rychlost reakce, rychlosti přírůstku a úbytku jednotlivých složek

Pro oxidačně-redukční reakci



byla zjištěna časová změna látkového množství chloridových iontů, $dn_{\text{Cl}^-}/d\tau = -0,025 \text{ mol s}^{-1}$. Vypočítejte

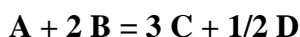
(a) reakční rychlost J , odpovídající uvedené stechiometrické rovnici,

(b) rychlost změny látkového množství (i) H^+ , (ii) ClO_2 .

$$[(a) J = +0,0125 \text{ mol s}^{-1}, (b)(i) dn_{\text{H}^+}/d\tau = -0,05 \text{ mol s}^{-1}, (ii) dn_{\text{ClO}_2}/d\tau = +0,025 \text{ mol s}^{-1}]$$

03 Rychlost reakce, rychlosti přírůstku a úbytku jednotlivých složek

V roztoku probíhá reakce



která je celkem druhého řádu (prvého vzhledem k A a prvního vzhledem k B). V okamžiku, kdy koncentrace složky B klesá rychlostí $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, mají koncentrace látek A a B hodnoty $c_A = 8 \text{ mmol dm}^{-3}$ a $c_B = 6 \text{ mmol dm}^{-3}$. Vypočítejte rychlostní konstantu reakce a rychlosti tvorby produktů C a D.

$$[k_c = 0,05 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}; dc_C/d\tau = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}; dc_D/d\tau = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}]$$

04 Přepočet rychlostních konstant

Rychlost tvorby NO_2 reakcí třetího řádu, $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$, probíhající v plynné fázi při teplotě 30°C a konstantním objemu, je dána rychlostní rovnicí

$$\frac{dc_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_{c(\text{NO}_2)} \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}$$

kde $k_{c(\text{NO}_2)} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Jaká je hodnota rychlostní konstanty v rychlostní rovnici

$$r = \frac{J}{V} = k \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2} \quad ?$$

$$[k = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}]$$

05 Diferenciální rychlostní rovnice neelementárních reakcí

Reakce $\text{R}(\text{l}) + 1/2 \text{S}(\text{l}) = 3 \text{B}(\text{l})$ probíhá v uzavřeném reaktoru o konstantním objemu kinetikou druhého řádu (prvého řádu vzhledem k R a prvního řádu vzhledem k S). Při teplotě 315 K je známa hodnota $k_c = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

(a) Napište diferenciální rychlostní rovnici (koncentrační závislost rychlosti $r = J/V$)

(b) Vypočítejte hodnoty k_{cR} a k_{cS}

(c) Vypočítejte rychlosti úbytku výchozích látek a přírůstku produktu v okamžiku, kdy okamžité koncentrace jednotlivých složek mají hodnoty $c_R = 0,011 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_S = 0,007 \text{ mol dm}^{-3}$ a $c_B = 0,008 \text{ mol dm}^{-3}$.

$$\left[\begin{array}{l} (a) r = J/V = k_c \cdot c_R \cdot c_S; \\ (b) k_{cR} = 0,66 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}, k_{cS} = 0,33 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}, \\ (c) r_R = 5,082 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}; r_S = 2,541 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}; r_B = 1,5246 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1} \end{array} \right]$$

06 Integrální rychlostní rovnice jednosměrné neelementární reakce, teplotní závislost

Rychlostní konstanta prakticky jednosměrné neelementární reakce, která je popsána stechiometrickou rovnicí $3A \rightarrow B$, má při teplotě 380 K hodnotu $0,015 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ a aktivační energie reakce je 74 kJ mol^{-1} .

(a) Jakého řádu je tato reakce?

(b) Určete dobu, za jakou se při teplotě 420 K rozloží 40 % původně přítomné výchozí látky ($c_{A0} = 0,053 \text{ mol dm}^{-3}$).

[(a) $n = 2$; (b) $\tau = 30 \text{ min}$]

07 Integrální rychlostní rovnice reakce n -tého řádu

V důsledku jednosměrné rozkladné reakce $A \rightarrow \text{produkty}$ poklesla koncentrace výchozí látky A v reagujícím systému za 20 minut z hodnoty $0,12 \text{ mol dm}^{-3}$ na hodnotu $0,07 \text{ mol dm}^{-3}$. Pro řád reakce byla experimentálně zjištěna hodnota 1,8.

(a) Stanovte rychlostní konstantu reakce (včetně rozměru!).

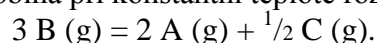
(b) Vypočítejte (i) za jak dlouho se sníží koncentrace látky A na 10% původní hodnoty.

(ii) koncentraci látky A po 4 hodinách

[(a) $k = 0,1837 \text{ (mol dm}^{-3})^{-0,8} \text{ min}^{-1}$; (b)(i) $\tau_2 = 197 \text{ min}$; (ii) $c_A = 0,00972 \text{ mol dm}^{-3}$]

08 Kinetika reakce n -tého řádu mezi plynnými složkami

V reaktoru konstantního objemu probíhá při konstantní teplotě rozkladná reakce



Rychlostní konstanta má hodnotu $k_p = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ kPa}^{-1,3} \text{ min}^{-1}$.

(a) Jaký je řád reakce?

(b) Napište diferenciální a integrální rovnici (pro parciální tlaky).

(c) Za jak dlouho klesne parciální tlak B z počáteční hodnoty 240 kPa na 180 kPa?

[(a) $n = 2,3$; (b) $\frac{dp_B}{(-3)d\tau} = k_p \cdot p_B^{2,3}$; $p_B^{-1,3} - p_{B0}^{-1,3} = 3,9 \cdot k_p \cdot \tau$; (c) $\tau = 39 \text{ min}$]

09 Kinetika nultého řádu

Odbourávání alkoholu v lidském těle probíhá kinetikou nultého řádu s rychlostní konstantou $k = 0,129 \text{ g dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Vypočítejte za jak dlouho po vypití 200 cm^3 vodky (40 obj.%) klesne obsah alkoholu v tělních tekutinách (jejich celkový objem u dospělého člověka se odhaduje na 40 dm^3) na jednu desetinu. Hustota alkoholu je $0,79 \text{ g cm}^{-3}$.

[$\tau = 11 \text{ h}$]

10 Teplotní závislost, stechiometrie reakce v roztoku

Zjistěte, při jaké teplotě je třeba provádět reakci $3A(aq) = 2B(aq) + \frac{1}{2}C(aq)$, která probíhá ve vodném roztoku kinetikou druhého řádu, aby reakční směs obsahovala za 3 minuty od počátku reakce 39,8 mol.% složky B. Provádíme-li reakci při teplotě 305 K se stejnou počáteční koncentrací A, zreaguje za 120 s 25 % původně přítomné složky A. Aktivační energie je v uvažovaném oboru teplot konstantní a má hodnotu 99 kJ mol^{-1} . Předpokládejte, že aktivity jsou rovny koncentracím.

[$T_1 = 311,9 \text{ K}$ ($k_{cA1} = 0,13202/c_{A0}$, $k_{cA2} = 1/18 c_{A0}$)]

11 Teplotní závislost, výpočet zreagovaného množství, různé počáteční koncentrace

Při studiu reakce N-acetylcysteinu s jodacetamidem byla při teplotě 22°C zjištěna pro rychlostní konstantu hodnota $k_c = 36 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Vypočítejte o kolik procent klesne za půl minuty koncentrace jodacetamidu z počáteční hodnoty 2 mmol dm^{-3} , jestliže reaguje s N-acetylcysteinem o koncentraci 1 mmol dm^{-3} při teplotě 38°C . Aktivační energie reakce je $E^* = 46 \text{ kJ mol}^{-1}$.

[48,483 %]

12 Reakce druhého řádu, stejné a různé počáteční koncentrace, teplotní závislost

Rychlostní konstanta reakce druhého řádu $\mathbf{A + B \rightarrow P}$ (prvého řádu vůči oběma výchozím složkám), která probíhá v kapalně fázi, má při teplotě 37°C hodnotu $k_c = 0,002 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Vypočítejte

- (a) za jak dlouho poklesne koncentrace látky B na polovinu, při stejných počátečních koncentracích výchozích látek, $c_{A0} = c_{B0} = 0,56 \text{ mol dm}^{-3}$,
 (b) za jak dlouho poklesne koncentrace látky B na polovinu, jsou-li počáteční koncentrace výchozích látek různé, $c_{A0} = 1,12 \text{ mol dm}^{-3}$ a $c_{B0} = 0,56 \text{ mol dm}^{-3}$.
 (c) Řešte úlohy (a) a (b) pro případ, že uvažovaná reakce probíhá při teplotě o 10°C nižší. Aktivační energie uvedené reakce má hodnotu $E^* = 64 \text{ kJ mol}^{-1}$

[(a) $\tau = 14,88 \text{ min}$; (b) $\tau = 6,034 \text{ min}$; (c) 34 min; 13,8 min]

13 Řád reakce a rychlostní konstanta z integrálních dat

Přeměna $\mathbf{A \rightarrow B}$ probíhá v kapalně fázi. Po 12 minutách od počátku reakce byla v odebraném vzorku zjištěna koncentrace látky A $c_A = 0,36 \text{ mol dm}^{-3}$, po 31 minutách klesla koncentrace látky A na $0,19 \text{ mol dm}^{-3}$ a při třetím pokusu v čase 2720 s od počátku měla koncentrace A hodnotu $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$. Ve všech případech byla počáteční koncentrace látky A $0,83 \text{ mol dm}^{-3}$. Na základě těchto údajů rozhodněte, je-li reakce prvního nebo druhého řádu a vypočítejte rychlostní konstantu.

[$n = 2$, $k_2 = 0,131 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$]

14 Řád reakce a rychlostní konstanta z integrálních dat

Spektrofotometrické sledování reakce $\mathbf{2 A = B}$, probíhající v kapalně fázi poskytlo uvedenou závislost koncentrace produktu B na čase. Určete

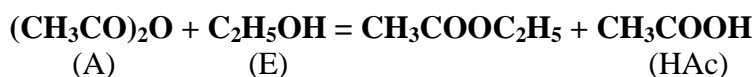
- (a) počáteční koncentraci výchozí látky A,
 (b) řád reakce a rychlostní konstantu,
 (c) za jak dlouho od počátku reakce zbude v reakční směsi 10 % původně přítomné látky A.

τ min	c_B mol dm ⁻³
0	0
10	0,089
20	0,153
30	0,198
40	0,231
∞	0,312

[(a) $c_{A0} = 0,624 \text{ mol dm}^{-3}$; (b) $n = 1$; $k_{c1} = 0,0168 \text{ min}^{-1}$ (c) $\tau = 68,4 \text{ min}$]

15 Řád reakce a rychlostní konstanta z diferenciálních dat

Při teplotě 70,6°C reaguje acetanhydrid (A) s ethylalkoholem (E) v prostředí tetrachlormethanu



Výchozí koncentrace acetanhydridu a ethylalkoholu byly stejné, $c_{A0} = c_{E0} = 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$. V okamžiku, kdy koncentrace vznikající kyseliny octové měla hodnotu $c_{\text{HAc}} = 0,033 \text{ mol dm}^{-3}$, byla rychlost úbytku koncentrace ethylalkoholu $(-dc_E/d\tau) = 1,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$; při okamžité koncentraci $c_{\text{HAc}} = 0,102 \text{ mol dm}^{-3}$, byla $(-dc_E/d\tau) = 2,63 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Stanovte z těchto údajů celkový řád reakce a rychlostní konstantu.

[$n = 2$; $k_c = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]

16 Řád reakce a rychlostní konstanta diferenciální metodou počátečních rychlostí

Kyselina dusitá se ve vodném roztoku rozkládá



Při dvou počátečních koncentracích byly naměřeny závislosti okamžité koncentrace kyseliny dusité ($\equiv \text{A}$), na čase (v min). Počáteční části těchto experimentálních křivek byly aproximovány polynomy

- $(c_{A0})_1 = 0,0752 \text{ mol dm}^{-3}$: $c_{A1}/(\text{mol dm}^{-3}) = 0,0752 - 2,28 \cdot 10^{-4} \cdot \tau + 6,92 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^2$
- $(c_{A0})_2 = 0,100 \text{ mol dm}^{-3}$: $c_{A2}/(\text{mol dm}^{-3}) = 0,100 - 6,18 \cdot 10^{-4} \cdot \tau + 2,95 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^2$

(a) Pro oba případy vypočítejte hodnoty počátečních rychlostí

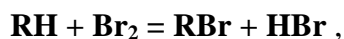
(b) Diferenciální metodou počátečních rychlostí najděte řád reakce a hodnotu rychlostní konstanty.

$$[(a) (r_0)_1 = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}; (r_0)_2 = 2,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1};$$

$$(b) n = 3,5; k_c = 0,652 (\text{mol dm}^{-3})^{-2,5} \text{ min}^{-1}]$$

17 Stanovení dílčích řádů reakce

Z dat získaných při sledování bromace uhlovodíku RH,



byly vybrány hodnoty reakční rychlosti pro dvě různé koncentrace bromu, uvedené v tabulce. Uhlovodík RH byl přítomen ve velkém přebytku, takže bylo možno předpokládat, že úbytek koncentrace uhlovodíku RH během reakce je zanedbatelný. Stanovte řád reakce vzhledem k bromu.

c_{Br_2} mol dm ⁻³	$10^2 (-dc_{\text{Br}_2}/d\tau)$ mol dm ⁻³ min ⁻¹
0,40	4,43
0,25	2,19

$$[\beta = 1,5]$$

18 Stanovení dílčích řádů reakce

Při reakci mezi látkami R a S, probíhající podle stechiometrické rovnice $2\text{S} + 3\text{R} = \text{B} + 2\text{D}$, za konstantního objemu byla měřena počáteční rychlost úbytku jedné z výchozích složek při různých počátečních koncentracích druhé složky. Při teplotě 40°C byla získána tato data:

1. $c_{\text{S}0} = 0,42 \text{ mol dm}^{-3}$		2. $c_{\text{R}0} = 0,196 \text{ mol dm}^{-3}$	
$c_{\text{R}0}$ mol dm ⁻³	$(-dc_{\text{R}}/d\tau)_0$ mol dm ⁻³ min ⁻¹	$c_{\text{S}0}$ mol dm ⁻³	$(-dc_{\text{S}}/d\tau)_0$ mol dm ⁻³ min ⁻¹
0,30	$1,66 \cdot 10^{-3}$	0,661	$1,8 \cdot 10^{-3}$
0,15	$8,3 \cdot 10^{-4}$	0,27	$3,0 \cdot 10^{-4}$

Určete řády reakce vzhledem k jednotlivým složkám, celkový řád reakce a rychlostní konstantu k_c v rychlostní rovnici

$$r = \frac{d\xi}{V d\tau} = k_c \cdot c_{\text{S}}^\alpha \cdot c_{\text{R}}^\beta$$

$$[\alpha = 2; \beta = 1; n = 3; k_p = 1,048 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}]$$