KINETIKA JEDNODUCHÝCH REAKCÍ

Různé vyjádření reakční rychlosti a rychlostní konstanty

1 Rychlost reakce, rychlosti přírůstku a úbytku jednotlivých složek

Rozklad kyseliny dusité je popsán stechiometrickou rovnicí

$$3\ HNO_2 = H^+ + NO_3^- + 2\ NO + H_2O$$

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

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

2 Rychlost reakce, rychlosti přírůstku a úbytku jednotlivých složek

Pro oxidačně-redukční reakci

$$2\ ClO_3^- + 4\ H^+ + 2\ Cl^- = 2\ H_2O + \ Cl_2 + 2\ ClO_2$$

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

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

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

[(a) $J = +0{,}0125$ mol s^{-1}, (b)(i) $\mathrm{d}n_{H^+}/\mathrm{d}\tau = -0{,}05$ mol s^{-1}, (ii) $\mathrm{d}n_{ClO_2}/\mathrm{d}\tau = +0{,}025$ mol s^{-1}]

3 Rychlost reakce, rychlosti přírůstku a úbytku jednotlivých složek

V roztoku probíhá reakce

A + 2 B = 3 C + 1/2 D

která je celkem druhého řádu (prvého vzhledem k A a prvého vzhledem k B). V okamžiku, kdy koncentrace složky B klesá rychlostí $4{,}8\cdot10^{-6}$ mol dm^{-3} s^{-1}, mají koncentrace látek A a B hodnoty $c_A = 8$ mmol dm^{-3} a $c_B = 6\cdot$mmol dm^{-3}. Vypočítejte rychlostní konstantu reakce a rychlosti tvorby produktů C a D.

[$k_c = 0{,}05$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}; $\mathrm{d}c_C/\mathrm{d}\tau = 7{,}2\cdot10^{-6}$ mol dm^{-3} s^{-1}; $\mathrm{d}c_D/\mathrm{d}\tau = 1{,}2\cdot10^{-6}$ mol dm^{-3} s^{-1}]

4 Přepočet rychlostních konstant

Rychlost tvorby NO_2 reakcí třetího řádu, $2\ NO(g) + O_2(g) = 2\ NO_2(g)$, probíhající v plynné fázi při teplotě 30°C a konstantním objemu, je dána rychlostní rovnicí

$$\frac{\mathrm{d}c_{NO_2}}{\mathrm{d}\tau} = k_{c(NO_2)}\cdot c_{NO}^2\cdot c_{O_2}$$

kde $k_{c(NO_2)} = 2{,}7\cdot10^{-2}$ m^6 mol^{-2} s^{-1} . Jaká je hodnota rychlostní konstanty v rychlostní rovnici

$$r = \frac{J}{V} = k\cdot c_{NO}^2\cdot c_{O_2}\ ?$$

[$k = 1{,}35\cdot10^{-2}$ m^6 mol^{-2} s^{-1}]

5 Diferenciální rychlostní rovnice neelementárních reakcí

Reakce $R(\ell) + 1/2\ S(\ell) = 3\ B(\ell)$ probíhá v uzavřeném reaktoru o konstantním objemu kinetikou druhého řádu (prvého řádu vzhledem k R a prvého řádu vzhledem k S). Při teplotě 315 K je známa hodnota $k_c = 6{,}6\cdot10^{-4}$ m^3 mol^{-1} 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 $c_R = 0{,}011$ mol dm^{-3}, $c_S = 0{,}007$ mol dm^{-3} a $c_B = 0{,}008$ mol dm^{-3}.

[(a) $r = J/V = k_c\cdot c_R\cdot c_S$;
(b) $k_{cR} = 0{,}66$ dm^3 mol^{-1} min^{-1}, $k_{cS} = 0{,}33$ dm^3 mol^{-1} min^{-1},
(c) $r_R = 5{,}082\cdot10^{-5}$ mol dm^{-3} min^{-1}; $r_S = 2{,}541\cdot10^{-5}$ mol dm^{-3} min^{-1}; $r_B = 1{,}5246\cdot10^{-4}$ mol dm^{-3} min^{-1}]

Integrální rychlostní rovnice

6 Integrální rovnice

Rychlostní konstanta prakticky jednosměrné reakce $A \rightarrow B$ má hodnotu 0,0125 $dm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}$. Vypočítejte, za kolik minut dosáhne koncentrace produktu hodnoty 0,09 mol dm^{-3}, jestliže počáteční koncentrace výchozí látky byla 0,35 mol dm^{-3}.

[τ = 11 min]

7 Integrální rychlostní rovnice reakce *n*-tého řádu

V důsledku jednosměrné rozkladné reakce $A \rightarrow$ produkty. poklesla koncentrace výchozí látky A v reagujícím systému za 20 minut z hodnoty 0,12 mol dm^{-3} na hodnotu 0,07 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 (mol dm^{-3})$^{-0,8}$ min^{-1}; (b)(i) τ_2 = 197 min; (ii) c_A = 0,00972 mol dm^{-3}]

8 Kinetika *n*-tého řádu, sledování celkového tlaku

V reaktoru konstantního objemu probíhá při konstantní teplotě rozkladná reakce

$$3\ B\ (g) = 2\ A\ (g) + {}^1/_2\ C\ (g).$$

pro níž byl zjištěn celkový řád n = 2,3. Rychlostní konstanta má hodnotu $k_p = 2{,}4\cdot10^{-6}$ $kPa^{-1,3}$ min^{-1}.

(a) Napište diferenciální a integrální rovnici (pro parciální tlaky),

(b) vypočítejte za jak dlouho klesne celkový tlak v reaktoru, který na počátku obsahoval čislotu složku B, z počáteční hodnoty 240 kPa na 180 kPa.

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

9 Kinetika nultého řádu

Odbourávání alkoholu v lidském těle probíhá kinetikou nultého řádu s rychlostní konstantou k = 0,129 g dm^{-3} 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 g cm^{-3}.

[τ = 11 h]

10 Reakce prvého řádu v konstantním objemu, výpočet celkového tlaku

V uzavřeném reaktoru o objemu 25 dm^3 probíhal při teplotě 605 K rozklad acetoxypropionanu methylnatého

$$CH_3COOCH(CH_3)COOCH_3\ (g) = CH_3COOH\ (g) + CH_2{=}CHCOOCH_3\ (g)$$

Pro rychlostní konstantu reakce byla při uvedené teplotě nalezena hodnota 1,847 min^{-1}. Reaktor na počátku obsahoval 0,5 mol čistého acetoxypropionanu. Za předpokladu ideálního chování plynné fáze vypočítejte celkový tlak v reaktoru po 90 sekundách od počátku reakce.

[p = 194,9 kPa]

11 Sledování průběhu reakce měřením celkového tlaku

Reakce druhého řádu

$$A\ (g) \rightarrow B\ (g) + 2\ C\ (g)$$

byla sledována měřením celkového tlaku v uzavřeném objemu. Za 10 minut od počátku reakce byl celkový tlak v reaktoru 194,8 kPa a po úplném rozložení výchozí látky celkový tlak vzrostl na 375 kPa. Vypočítejte celkový tlak v reaktoru po 45 minutách od počátku reakce, jestliže na počátku byla přítomna pouze čistá výchozí látka.

[p = 283,9 kPa]

12 Reakce druhého řádu v konstantním objemu, výpočet celkového tlaku

Oxid dusný se rozkládá v uzavřeném vsádkovém reaktoru při teplotě 1163 K na dusík a kyslík. Počáteční tlak N_2O v reaktoru byl 101,3 kPa. Vypočítejte, za jakou dobu stoupne tlak v reaktoru na 141,3 kPa, probíhá-li rozklad kinetikou druhého řádu, plyny se chovají ideálně a rychlostní konstanta rozkladu má při uvedené teplotě hodnotu $k_{c(N_2O)} = 0{,}977$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}.

[$\tau = 366{,}9$ s ($p_{N_2O} = 3\,p_0 - 2\,p$)]

13 Reakce prvého řádu v konstantním objemu, výpočet rychlostní konstanty, celkovýho tlak, teplotní závislost

Do evakuované nádoby o objemu 5 dm^3 bylo za teploty 450 K umístěno 0,23 mol látky A. Přitom probíhala reakce prvého řádu

$$\mathrm{A(g)} \rightarrow 2\,\mathrm{B(g)}$$

jejíž aktivační energie má hodnotu 68 kJ mol^{-1}. Za 8 minut od počátku reakce byl úhrnný tlak v reaktoru roven 252 kPa. Vypočítejte

(a) rychlostní konstantu reakce,

(b) celkový tlak v reaktoru po 8 minutách od počátku reakce, jestliže reakce probíhá při konstantní teplotě 500 K a vycházíme ze stejného počátečního množství látky A.

[(a) $k = 0{,}078$ min^{-1}; (b) $p = 380{,}8$ kPa ($k = 0{,}5126$ min^{-1}]

14 Reakce druhého řádu, teplotní závislost

Rychlostní konstanta prakticky jednosměrné reakce druhého řádu

$$2\,\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B}$$

má při teplotě 380 K hodnotu 0,145 dm^3 mol^{-1} min^{-1} a aktivační energie reakce je 74 kJ mol^{-1}. Určete dobu, za jakou se rozloží 28 % výchozí látky při teplotě 420 K a počáteční koncentraci $c_{A0} = 0{,}024$ mol dm^{-3}.

[$\tau = 6$ min]

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

Rychlostní konstanta reakce druhého řádu

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow \mathrm{P}$$

(prvého řádu vůči oběma výchozím složkám), která probíhá v kapalné fázi, má při teplotě 37°C hodnotu $k_c = 0{,}002$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}. Vypočítejte

(a) za jak dlouho poklesne koncentrace látky B na polovinu, při stejných počátečních koncentracích výchozích látek, $c_{A0} = c_{B0} = 0{,}56$ mol dm^{-3},

(b) za jak dlouho poklesne koncentrace látky B na polovinu, jsou-li počáteční koncentrace výchozích látek různé, $c_{A0} = 1{,}12$ mol dm^{-3} a $c_{B0} = 0{,}56$ 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 $E^* = 64$ kJ mol^{-1}

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

16 Teplotní závislost, výpočet zreagovaného množství

Při studiu reakce N-acetylcysteinu s jodacetamidem byla při teplotě 22°C zjištěna pro rychlostní konstantu hodnota $k_c = 36$ dm^3 mol^{-1} 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 $E^* = 46$ kJ mol^{-1}.

[48,483 %]

17 Teplotní závislost, stechiometrie reakce v roztoku

Zjistěte, při jaké teplotě je třeba provádět reakci 3 A (aq) = 2 B (aq) + ½ 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 ideální roztok.

[$T_1 = 294{,}9$ K ($k_1 = 0{,}39606/c_{A0}$ min^{-1} , $k_2 = 1{,}5\,/c_{A0}$ min^{-})]

Kinetická analýza homogenních reakcí

18 Integrální metoda stanovení řádu reakce

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

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

19 Integrální metoda stanovení řádu reakce

Spektrofotometrické sledování reakce 2 A = B probíhající v kapalné 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) $c_{A0} = 0{,}624$ mol dm^{-3}; (b) $n = 1$; $k_{c1} = 0{,}0168$ min^{-1} (c) $\tau = 68{,}4$ min]

20 Řád reakce integrální metodou

22,95 g kyanátu amonného ($M = 60$ g mol^{-1}) bylo rozpuštěno v takovém množství vody, že celkový objem roztoku byl 1 dm^3. Při zahřívání roztoku probíhá přeměna kyanátu (K) na močovinu (M)

$$NH_4CNO = NH_2CO\,NH_2$$

Pro kinetiku tvorby močoviny byla naměřena tato data:

čas / min	0	20	49	63	145
m_M / g	0	7,2	12,3	13,8	17,7

Stanovte řád reakce, rychlostní konstantu a hmotnost kyanátu, který zbude po 300 min.

[$n = 2$; $k_2 = 0{,}06123$ dm^3 mol^{-1} min^{-1} ; m_K (300 min) = 2,86 g]

21 Řád reakce integrální metodou, popis celkovým tlakem

Disociace sulfurylchloridu SO_2Cl_2 na oxid siřičitý a chlor v plynné fázi byla sledována při teplotě 279,2°C měřením celkového tlaku v reaktoru konstantního objemu, který na začátku obsahoval pouze sulfurylchlorid:

τ (min)	111,4	125	139,1	∞
p (kPa)	405	415	425	594,2

V čase $\tau \to \infty$ se veškerý SO_2Cl_2 rozložil na SO_2 a Cl_2. Vypočítejte počáteční tlak SO_2Cl_2 v reaktoru a zjistěte, zda uvedená data odpovídají reakci prvého nebo druhého řádu. Vypočítejte rychlostní konstantu a poločas reakce.

[$(p_{SO_2Cl_2})_0 = 297{,}1$ kPa; $k = 4{,}05 \cdot 10^{-3}$ min^{-1} , $\tau_{1/2} = 171{,}15$ min $(p_{SO_2Cl_2} = 2\,(p_{SO_2Cl_2})_0 - p)$]

22 Metoda poločasů

Jednosměrná reakce

$$2\,R\,(g) \to {}^1/_2\,B\,(g) + C\,(g)$$

probíhající v plynné fázi, byla studována metodou poločasů. Při počátečním parciálním tlaku látky R 138 kPa byl poločas reakce 56 sekund, při hodnotě p_{R0} = 158 kPa byl poločas 41 sekund.
(a) Vypočítejte řád reakce a rychlostní konstantu.
(b) Jaký poločas lze očekávat při počátečním parciálním tlaku p_{R0} =179 kPa ?

[(a) $n = 3{,}3$; $k_p = 1{,}8244 \cdot 10^{-7}$ kPa$^{-2,3}$ s^{-1} ; (b) $\tau_{0,5} = 30{,}786$ s]

23 Řád reakce metodou poločasů

Pro hydrolýzu ethylnitrobenzoátu hydroxylovými ionty,

$$NO_2C_6H_4COOC_2H_5 + OH^- = NO_2C_6H_4COO^- + C_2H_5OH$$

byl při teplotě 15°C a při stejných počátečních koncentracích obou výchozích složek, 0,05 mol dm^{-3}, naměřen poločas 245,4 s. Při stejné teplotě byly počáteční koncentrace zvýšeny na 0,15 mol dm^{-3} a poločas klesl na 81,8 s.

(a) Stanovte řád reakce a vypočítejte rychlostní konstantu.

(b) Jak dlouho bude trvat, než při druhém pokusu zreaguje 90 % původně přítomného ethylnitrobenzoátu?

[(a) $n = 2$, $k_c = 0{,}0815$ dm^3 mol^{-1} s^{-1} ; (b) 736,2 s]

24 Řád reakce metodou poločasů

Bylo zjištěno, že rozklad

$$A_2B_3\,(g) = A_2\,(g) + {}^3/_2\,B_2\,(g)$$

při teplotě 780 K má při počátečním tlaku A_2B_3 18 kPa poločas 30 minut. Při zvýšení počátečního tlaku A_2B_3 na 72 kPa se poločas rozkladu snížil na 15 minut. Určete řád a hodnotu rychlostní konstanty tohoto procesu.

[$n = 1{,}5$; $k_p = 6{,}51\cdot10^{-3}$ kPa$^{-0,5}$ min^{-1}]

25 Stanovení řádu reakce a rychlostní konstanty diferenciální metodou

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

$$\underset{(A)}{(CH_3CO)_2O} + \underset{(E)}{C_2H_5OH} = CH_3COOC_2H_5 + \underset{(HAc)}{CH_3COOH}$$

Výchozí koncentrace acetanhydridu a ethylalkoholu byly stejné, $c_{A0} = c_{E0} = 0{,}15$ mol dm^{-3}. V okamžiku, kdy koncentrace vznikající kyseliny octové měla hodnotu $c_{HAc} = 0{,}033$ mol dm^{-3}, byla rychlost úbytku koncentrace ethylalkoholu $(-\mathrm{d}c_E/\mathrm{d}\tau) = 1{,}56\cdot10^{-5}$ mol dm^{-3} s^{-1}; při okamžité koncentraci $c_{HAc} = 0{,}102$ mol dm^{-3}, byla $(-\mathrm{d}c_E/\mathrm{d}\tau) = 2{,}63\cdot10^{-6}$ mol dm^{-3} s^{-1}. Stanovte z těchto údajů celkový řád reakce a rychlostní konstantu.

[$n = 2$; $k_c = 1{,}14\cdot10^{-3}$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}]

26 Řád reakce a rychlostní konstanta diferenciální metodou počátečních rychlostí

Kyselina dusitá se ve vodném roztoku rozkládá

$$3\ HNO_2(aq) = H^+\,(aq) + NO_3^-(aq) + 2\ NO(g) + H_2O(\ell)\ .$$

Při dvou počátečních koncentracích byly naměřeny závislosti okamžité koncentrace kyseliny dusité (≡ A), na čase (v min). Počáteční části těchto experimentálních křivek byly aproximovány polynomy

1. $(c_{A0})_1 = 0{,}0752$ mol dm^{-3} : $c_{A1}/(\text{mol dm}^{-3}) = 0{,}0752 - 2{,}28\cdot10^{-4}\cdot\tau + 6{,}92\cdot10^{-7}\cdot\tau^2$
2. $(c_{A0})_2 = 0{,}100$ mol dm^{-3} : $c_{A2}/(\text{mol dm}^{-3}) = 0{,}100 - 6{,}18\cdot10^{-4}\cdot\tau + 2{,}95\cdot10^{-6}\cdot\tau^2$

(a) Pro oba případy vypočítejte hodnoty počátečních rychlostí

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

[(a) $(r_0)_1 = 7{,}6\cdot10^{-5}$ mol dm^{-3} min^{-1} ; $(r_0)_2 = 2{,}06\cdot10^{-4}$ mol dm^{-3} min^{-1};
(b) $n = 3{,}5$; $k_c = 0{,}652$ (mol dm^{-3})$^{-2,5}$ min^{-1}]

27 Stanovení dílčích řádů reakce

Z dat získaných při sledování bromace uhlovodíku RH,

$$RH + Br_2 = RBr + HBr\ ,$$

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

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

28 Stanovení dílčích řádů reakce

Při reakci mezi látkami R a S, probíhající podle stechiometrické rovnice

$$2\ S + 3\ R = B + 2\ D\ ,$$

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. $c_{S0} = 0{,}42$ mol dm^{-3}		2. $c_{R0} = 0{,}196$ mol dm^{-3}	
c_{R0} / mol dm^{-3}	$(-\mathrm{d}c_R/\mathrm{d}\tau)_0$ / mol dm^{-3} min^{-1}	c_{S0} / mol dm^{-3}	$(-\mathrm{d}c_S/\mathrm{d}\tau)_0$ / mol dm^{-3} min^{-1}
0,30	$1{,}66\cdot10^{-3}$	0,661	$1{,}8\cdot10^{-4}$
0,15	$8{,}3\cdot10^{-4}$	0,27	$3{,}0\cdot10^{-5}$

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

$$r = \frac{\mathrm{d}\xi}{V\,\mathrm{d}\tau} = k_c \cdot c_S^{\alpha} \cdot c_R^{\beta}$$

[$\alpha = 2$; $\beta = 1$; $n = 3$; $k_p = 1{,}048\cdot10^{-2}$ dm^6 mol^{-2} s^{-1}]