KINETIKA SIMULTÁNNÍCH REAKCÍ

Reakce	Diferenciální rovnice	Integrální rovnice
Protisměrné $A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$	$-\frac{\mathrm{d}\,c_A}{\mathrm{d}\,\tau} = k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_B$	$\ln\left(\frac{c_{A0} \cdot K_c - c_{B0}}{c_{A0} \cdot K_c - c_{B0} - x \cdot (K_c + 1)}\right) = -k_1 \cdot \frac{K_c + 1}{K_c} \cdot \tau$
Bočné rozvětvené $A \xrightarrow{k_1} S$ $A \xrightarrow{k_2} R$	$-\frac{\mathrm{d}\,c_A}{\mathrm{d}\,\tau} = (k_1 + k_2) \cdot c_A$	$c_A = c_{A0} \cdot \mathrm{e}^{-(k_1 + k_2)\cdot\tau}$
	$\frac{\mathrm{d}\,c_S}{\mathrm{d}\,\tau} = k_1 \cdot c_A$	$c_S = c_{S0} + \frac{k_1 \cdot c_{A0}}{k_1 + k_2}\left[1 - \mathrm{e}^{-(k_1 + k_2)\cdot\tau}\right]$
	$\frac{\mathrm{d}\,c_R}{\mathrm{d}\,\tau} = k_2 \cdot c_A$	$c_R = c_{R0} + \frac{k_2 \cdot c_{A0}}{k_1 + k_2}\left[1 - \mathrm{e}^{-(k_1 + k_2)\cdot\tau}\right]$
Následné $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} R$	$-\frac{\mathrm{d}\,c_A}{\mathrm{d}\,\tau} = k_1 \cdot c_A$	$c_A = c_{A0} \cdot \mathrm{e}^{-k_1\cdot\tau}$
	$\frac{\mathrm{d}\,c_B}{\mathrm{d}\,\tau} = k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_B$	$c_B = c_{B0} \cdot \mathrm{e}^{-k_2\cdot\tau} + \frac{k_1 \cdot c_{A0}}{k_2 - k_1}\left[\mathrm{e}^{-k_1\cdot\tau} - \mathrm{e}^{-k_2\cdot\tau}\right]$
	$\frac{\mathrm{d}\,c_R}{\mathrm{d}\,\tau} = k_2 \cdot c_B$	$c_R = c_{R0} + c_{B0} \cdot \left(1 - \mathrm{e}^{-k_2\cdot\tau}\right) + \frac{c_{A0}}{k_2 - k_1}\left[k_2 \cdot (1 - \mathrm{e}^{-k_1\cdot\tau}) - k_1 \cdot (1 - \mathrm{e}^{-k_2\cdot\tau})\right]$
$A \xrightarrow{k} B \xrightarrow{k} R$	$-\frac{\mathrm{d}\,c_A}{\mathrm{d}\,\tau} = k \cdot c_A$	$c_A = c_{A0} \cdot \mathrm{e}^{-k\cdot\tau}$
	$\frac{\mathrm{d}\,c_B}{\mathrm{d}\,\tau} = k \cdot c_A - k \cdot c_B$	$c_B = \mathrm{e}^{-k\cdot\tau} \cdot (c_{B0} + k \cdot c_{A0} \cdot \tau)$
	$\frac{\mathrm{d}\,c_R}{\mathrm{d}\,\tau} = k_2 \cdot c_B$	$c_R = c_{R0} + c_{A0}\left[1 - (1 + k\cdot\tau)\cdot\mathrm{e}^{-k\cdot\tau}\right] + c_{B0}\left[1 - \mathrm{e}^{-k\cdot\tau}\right]$

Protisměrné reakce

1 Protisměrné reakce oboustranně prvého řádu

Rychlostní konstanta racemizace opticky aktivního bromidu, D-$R_1R_2R_3$CBr ⇄ L-$R_1R_2R_3$CBr, v přímém směru je 1,5 násobkem rychlostní konstanty reakce zpětné, $k_+ = 1{,}9\cdot10^{-6}$ s^{-1} = 1,5 k_-.
(a) Za jak dlouho proběhne 10 %ní přeměna D-bromidu na L-bromid?
(b) Kolik procent D-bromidu se přemění na L-bromid přeměněného D-halidu za 48 hodin, je-li na počátku reakce v roztoku přítomen pouze D-bromid?

[(a) $\tau = 16$ h, (b) $\alpha = 0{,}253$]

2 Protisměrné reakce oboustranně prvého řádu, výpočet času

V kapalné fázi probíhá vratná izomerace A(ℓ) ⇄ B(ℓ). Při teplotě 32°C obsahuje rovnovážná směs 25 mol.% izomeru A. Rychlostní konstanta přímé reakce má hodnotu $k_1 = 6{,}8\cdot10^{-3}$ h^{-1}. Vypočítejte za jak dlouho dosáhne přeměna izomeru A na izomer B sedmdesáti procent rovnovážné hodnoty, jestliže reaktor na počátku obsahuje pouze látku A. Předpokládejte, že aktivitní koeficienty všech složek jsou rovny jedné.

[132,8 h]

3 Protisměrné reakce oboustranně prvého řádu, výpočet času

Protisměrné reakce A ⇄ B, oboustranně prvého řádu, probíhají ve vsádkovém reaktoru při konstantní teplotě 80°C. Při této teplotě má reakční entalpie hodnotu $\Delta_r H^\ominus = 26{,}1$ kJ mol^{-1} a reakční entropie je $\Delta_r S^\ominus = 70{,}7$ J K^{-1} mol^{-1}. Při stejné teplotě je známa hodnota rychlostní konstanty zpětné reakce, $k_- = 1{,}2\cdot10^{-4}$ s^{-1}. Na počátku je reaktor naplněn směsí látky A s inertním rozpouštědlem (I)

v koncentracích c_{A0} = 0,5 mol dm^{-3} a c_{I0} = 2,5 mol dm^{-3}. Za předpokladu, že reakce probíhá v ideálním roztoku vypočítejte, jak dlouho bude trvat než obsah A v reakční směsi klesne na 10 mol.%.

[τ = 18,2 min]

4 Protisměrné reakce oboustranně prvého řádu, výpočet rychlostních konstant a rovnovážné konstanty

Izomerace *cis*-1,2-dimethylcyklopropanu na *trans*-izomer je při teplotě 450°C oboustranně reakcí prvého řádu. Pro uvažovanou reakci byly získány tyto experimentální údaje:

τ (s)	0	225	∞
podíl *cis*-formy (%)	100	62,3	32,0

Vypočítejte rovnovážnou konstantu úhrnné reakce a rychlostní konstanty přímé a zpětné reakce.

[K_c = 2,125 ; k_{c+} = 2,443·10^{-3} s^{-1} ; k_{c-} = 1,15·10^{-3} s^{-1}]

5 Protisměrné reakce oboustranně prvého řádu, výpočet rychlostních konstant a rovnovážné konstanty

Ve vodném roztoku probíhá reakce

γ-hydroxymáselná kyselina $\rightleftarrows$ γ-butyrolakton + H_2O.

Přímá reakce je prvého řádu a zpětná reakce probíhá ve vodném roztoku pseudomonomolekulárně. Při sledování kinetiky reakce bylo zjištěno, že koncentrace kyseliny hydroxymáselné klesla po 100 minutách z počáteční hodnoty 18,25 mmol dm^{-3} na 10,25 mmol dm^{-3} a po ustavení rovnováhy byla její koncentrace 5 mmol dm^{-3}. Určete hodnoty rychlostních konstant reakcí v obou směrech a rovnovážnou konstantu reakce.

[K_c = 2,65 ; k_{c+} = 6,59·10^{-3} min^{-1}, k_{c-} = 2,487·10^{-3} min^{-1}

6 Protisměrné reakce oboustranně prvého řádu, výpočet přeměny

Reakce B(ℓ) $\rightleftarrows$ R(ℓ) probíhá jako protisměrná reakce oboustranně prvého řádu. Při teplotě 60°C má standardní změna Gibbsovy energie hodnotu $\Delta_r G^{\ominus}$ = 4,689 kJ mol^{-1}. Rychlostní konstanta zpětné reakce při této teplotě je k_{c-} = 0,029 min^{-1}. Vypočítejte, kolik látky B (v procentech původně přítomné B) se přemění na látku R za 1 hodinu a 38 minut od počátku reakce, je-li v systému na počátku přítomna pouze látka B. Aktivitní koeficienty všech látek jsou rovny jedné.

[15 %]

Bočné reakce

7 Bočné reakce

Látka A reaguje dvěma jednosměrnými reakcemi prvého řádu na látky R a S:

(1) $\quad A \xrightarrow{k_1} R$

(2) $\quad A \xrightarrow{k_2} S$

Na počátku obsahoval reaktor čistou látku A. Po 10 minutách od počátku reakce obsahovala reakční směs 56 mol.% A a 11 mol.% R. Zjistěte složení směsi (v mol.%) po dalších 20 minutách.

[17,552 mol.% A; 20,612 mol.% R; 61,836 mol.% S; (k_1 = 0,0145min^{-1}, k_2 = 0,0435 min^{-1})]

8 Bočné reakce

Rozklad látky A probíhá v uzavřené nádobě dvěma bočnými reakcemi

(1) $\quad A \xrightarrow{k_1} R$

(2) $\quad A \xrightarrow{k_2} 3\ S$

Za 20,2 minut od počátku reakce dosáhla koncentrace produktu R 40 % počáteční koncentrace A a koncentrace produktu S 66 % počáteční koncentrace A.

(a) Jaká je v tomto okamžiku koncentrace A (v procentech původně přítomné A).
(b) Vypočítejte z těchto údajů hodnoty obou rychlostních konstant.

[(a) $c_A = 0{,}38\ c_{A,0}$, (b) $k_1 = 0{,}0309\ \text{min}^{-1}$, $k_2 = 0{,}017\ \text{min}^{-1}$]

9 Bočné reakce

Pro bočné reakce, které probíhají podle schématu

$$(1) \qquad \text{R} \xrightarrow{k_1} 2\ \text{B} + ½\ \text{S}$$

$$(2) \qquad \text{R} \xrightarrow{k_2} 3\ \text{M}$$

jsou známy tyto hodnoty rychlostních konstant: $k_1 = 2{,}4\cdot10^{-5}\ \text{s}^{-1}$ a $k_2 = 0{,}27\ \text{h}^{-1}$.

(a) Napište diferenciální rychlostní rovnice pro úbytek nebo přírůstek jednotlivých reakčních komponent.
(b) Vypočítejte složení reakční směsi po 72 minutách od počátku reakce, vycházíme-li z čisté látky R.

[(a) $r = r_R = -\frac{dc_R}{d\tau} = (k_1 + k_2)\cdot c_R$, $r_B = \frac{dc_B}{d\tau} = 2k_1\cdot c_R$, $r_S = \frac{dc_S}{d\tau} = 0{,}5\ k_1\cdot c_R$, $r_M = \frac{dc_M}{d\tau} = 3k_2\cdot c_R$
(b) 39,424 mol. % R; 10,202 mol.% B; 2,550 mol.% S; 47,824 mol.% M]

10 Bočné reakce, teplotní závislost

Katalytický rozklad mravenčí kyseliny v plynné fázi může probíhat zároveň dvěma reakcemi:

$$(1) \qquad \text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$$

a

$$(2) \qquad \text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$$

Při teplotě 510 K mají rychlostní konstanty hodnoty $k_1 = 4{,}7\cdot10^{-5}\ \text{s}^{-1}$ a $k_2 = 2{,}5\cdot10^{-6}\ \text{s}^{-1}$. Jejich aktivační energie, $E_1^* = 50{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$ a $E_2^* = 102{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$ je možno považovat za konstantní. Najděte teplotu, při které bude rozkladem kyseliny mravenčí vznikat ekvimolární směs vodní páry, oxidu uhelnatého, vodíku a oxidu uhličitého.

[$T = 669{,}2$ K]

Následné reakce

11 Následné reakce, maximální koncentrace meziproduktu

Pro následné reakce probíhající podle schématu

$$\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$$

jsou dány rychlostní konstanty $k_1 = 3{,}09\cdot10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ a $k_2 = 6{,}18\cdot10^{-3}\ \text{min}^{-1}$. Určete čas potřebný k dosažení maximální koncentrace složky B a hodnotu maximální koncentrace meziproduktu, jestliže počáteční koncentrace látky A byla 0,2 mol dm^{-3}.

[$\tau_{max} =$ 1,48 h , $c_{Bmax} = 0{,}1155\ \text{mol dm}^{-3}$]

12 Následné reakce, maximální koncentrace meziproduktu

Látka S se rozkládá následnými reakcemi

$$\text{S} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$$

jejichž rychlostní konstanty mají hodnoty $k_1 = 0{,}031\ \text{s}^{-1}$ a $k_2 = 2{,}4\ \text{min}^{-1}$. Vycházíme-li z roztoku, který obsahoval všechny složky a to v koncentracích $c_{S0} = 1{,}195\ \text{mol dm}^{-3}$, $c_{B0} = 0{,}1\ \text{mol dm}^{-3}$ a $c_{C0} = 0{,}1\ \text{mol dm}^{-3}$,

(a) vypočítejte složení reakční směsi S, B a C (v mol.%) po 30 s od počátku reakce,
(b) zjistěte, zda koncentrace meziproduktu B v tomto okamžiku ještě roste nebo už klesá.

[(a) 33,8 mol.% S; 29,7 % mol.% B; 36,5 % mol.% C ;
(b) $dc_B/d\tau = -1{,}956\cdot10^{-3}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$ – směrnice je záporná, koncentrace B klesá]

13 Následné reakce, složení reagující směsi

Zmýdelnění diacetátu glykolu probíhá jako následné reakce prvního řádu. V literatuře jsou pro rychlostní konstanty při 18°C udány tyto hodnoty: $k_1 = 8{,}364 \cdot 10^{-7}$ s^{-1} (zmýdelnění do prvního stupně) a $k_2 = 2{,}574 \cdot 10^{-5}$ min^{-1} (následující zmýdelnění vznikajícího monoacetátu glykolu). Určete složení reagující směsi v molárních procentech v čase 100 h od počátku reakce, kdy systém obsahoval pouze diacetát.

[74 mol.% A, 24 mol.% B, 2 mol.% B]

14 Následné reakce, farmakokinetika

Pacientovi má být podáváno antibiotikum v tabletách po dávkách 25 mg na kg hmotnosti pacienta. Biologický poločas antibiotika je 0,462 h. Absorpční konstanta má téměř stejnou hodnotu jako eliminační konstanta.

(a) Za jak dlouho po podání první dávky antibiotika dosáhne hladina léku v krvi pacienta maximální hodnoty?
(b) Kolik procent z původně podaného množství antibiotika tato hodnota představuje?
(c) Na jakou hodnotu poklesne hladina léku v krvi (v procentech původně podaného množství) po dvojnásobku času, v němž bylo dosaženo maximální koncentrace?

[τ_{max} = 40 min; (b) $c_{Bmax} = 9{,}197$ mg kg^{-1} (36,79 % původního množství A);
(c) $c_A = 6{,}767$ mg kg^{-1} (27,07 % původního množství A)]

15 Následné reakce, farmakokinetika

Pacientovi o hmotnosti 80 kg byl podáván intramuskulárně streptomycin v dávkách 24,8 mg/kg ve dvouhodinových intervalech. Látka je absorbována rychlostí charakterizovanou rychlostní konstantou $k_a = 0{,}046$ min^{-1}. Biologický poločas má hodnotu 1,65 h.

(a) Za jak dlouho po podání první dávky bude v organismu dosaženo maximální koncentrace streptomycinu a jakou bude mít tato koncentrace hodnotu?
(b) Jaké celkové množství streptomycinu (v mg) bylo absorbováno v organismu těsně před podáváním druhé dávky?

[(a) $\tau_{max} = 36{,}364$ min; $c_{Bmax} = 17{,}186$ mg kg^{-1} (b) $m = 1000{,}8$ mg]