



## Protisměrné reakce

### 01 Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet času a přeměny

Rychlostní konstanta racemizace opticky aktivního bromidu,  $D\text{-R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CBr} \rightleftharpoons L\text{-R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CBr}$ , v přímém směru má stejnou hodnotu jako rychlostní konstanty reakce zpětné,  $k_+ = k_- = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

(a) Za jak dlouho proběhne 10 %ní přeměna D-bromidu na L-bromid?

(b) Kolik procent D-bromidu se přemění na L-bromid za 48 hodin, je-li na počátku reakce v roztoku přítomen pouze D-bromid?

[ (a)  $\tau = 16,3 \text{ h}$ , (b)  $\alpha = 0,241$  ]

### 02 Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet času

V kapalně fázi probíhá vratná izomerace  $A(\ell) \rightleftharpoons B(\ell)$ . Při teplotě  $32^\circ\text{C}$  obsahuje rovnovážná směs 25 mol.% izomeru A. Rychlostní konstanta přímé reakce má hodnotu  $k_1 = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ . 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]

### 03 Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet času

Protisměrné reakce  $A \rightleftharpoons B$ , oboustranně prvního řádu, probíhají ve vsádkovém reaktoru při konstantní teplotě  $80^\circ\text{C}$ . Při této teplotě má reakční entalpie hodnotu  $\Delta_r H^\ominus = 26,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  a reakční entropie je  $\Delta_r S^\ominus = 70,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Při stejné teplotě je známa hodnota rychlostní konstanty zpětné reakce,  $k_- = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Na počátku je reaktor naplněn směsí látky A s inertním rozpouštědlem (I) v koncentracích  $c_{A0} = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  a  $c_{I0} = 2,5 \text{ mol dm}^{-3}$ . Za předpokladu, že reakce probíhá v ideálním roztoku vypočítejte, jak dlouho bude trvat než obsah A v reakční směsi klesne na 10 mol.%.

[  $\tau = 18,2 \text{ min}$  ]

### 04 Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet rychlostních konstant a rovnovážné konstanty

Izomerace *cis*-1,2-dimethylcyklopropanu na *trans*-izomer je při teplotě  $450^\circ\text{C}$  oboustranně reakcí prvního řádu. Pro uvažovanou reakci byly získány tyto experimentální údaje:

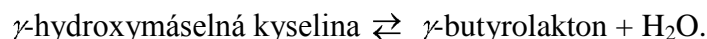
$\tau$ (s)	0	225	$\infty$
podíl <i>cis</i> -formy (%)	100	62,3	32,0

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

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

### 05 Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet rychlostních konstant a rovnovážné konstanty

Ve vodném roztoku probíhá reakce



Přímá reakce je prvního 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  $18,25 \text{ mmol dm}^{-3}$  na  $10,25 \text{ mmol dm}^{-3}$  a po ustavení rovnováhy byla její koncentrace  $5 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Určete hodnoty rychlostních konstant reakcí v obou směrech a rovnovážnou konstantu reakce.

[  $K_c = 2,65$  ;  $k_{c+} = 6,59 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{c-} = 2,487 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  ]

### 06 Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet přeměny

Reakce  $B(\ell) \rightleftharpoons R(\ell)$  probíhá jako protisměrná reakce oboustranně prvního řádu. Při teplotě  $60^\circ\text{C}$  má standardní změna Gibbsovy energie hodnotu  $\Delta_r G^\ominus = 4,689 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Rychlostní konstanta zpětné reakce při této teplotě je  $k_{c-} = 0,029 \text{ min}^{-1}$ . 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 látku B. Aktivitní koeficienty všech látek jsou rovny jedné.

[15 %]

## Bočné reakce

### 07 Bočné reakce

Látka A reaguje dvěma jednosměrnými reakcemi prvního řádu na látky R a 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.

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

### 08 Bočné reakce

Rozklad látky A probíhá v uzavřené nádobě dvěma bočnými reakcemi prvního řádu



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

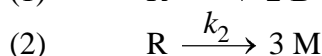
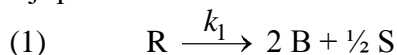
(a) Jaká je v tomto okamžiku koncentrace A (v procentech původně přítomné A).

(b) Vypočítejte z těchto údajů hodnoty obou rychlostních konstant.

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

### 09 Bočné reakce

Pro bočné reakce, které probíhají podle schématu



jsou známy tyto hodnoty rychlostních konstant:  $k_1 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  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.

$$(a) \quad r = r_R = -\frac{dc_R}{d\tau} = (k_1 + k_2) \cdot c_R, \quad r_B = \frac{dc_B}{d\tau} = 2k_1 \cdot c_R, \quad r_S = \frac{dc_S}{d\tau} = 0,5 k_1 \cdot c_R, \quad r_M = \frac{dc_M}{d\tau} = 3k_2 \cdot c_R$$

$$(b) \quad 39,424 \text{ mol.\% R; } 10,202 \text{ mol.\% B; } 2,550 \text{ mol.\% S; } 47,824 \text{ mol.\% M}$$

### 10 Bočné reakce, teplotní závislost

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



a



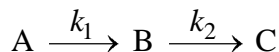
Při teplotě 510 K mají rychlostní konstanty hodnoty  $k_1 = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  a  $k_2 = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Jejich aktivační energie,  $E_1^* = 50,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $E_2^* = 102,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  je možno považovat za konstantní. Najděte teplotu, při které bude rozkladem kyseliny mravenčí vznikat ekvimolární směs vodní páry, oxidu uhelnatého, vodíku a oxidu uhličitého.

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

## Následné reakce

### 11 Následné reakce, maximální koncentrace meziprojektu

Pro následné reakce probíhající podle schématu

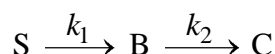


jsou dány rychlostní konstanty  $k_1 = 3,09 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a  $k_2 = 6,18 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Určete čas potřebný k dosažení maximální koncentrace složky B a hodnotu maximální koncentrace meziprojektu, jestliže počáteční koncentrace látky A byla  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ .

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

## 12 Následné reakce, maximální koncentrace meziprojektu

Látka S se rozkládá následnými reakcemi



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 meziprojektu B v tomto okamžiku ještě roste nebo už klesá.

[(a) 33,8 mol.% S; 29,7 % mol.% B; 36,5 % mol.% C ;

(b)  $dc_B/d\tau = -1,956 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  – 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:  $k_1 = 8,364 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  (zmýdelnění do prvního stupně) a  $k_2 = 2,574 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$  (následující zmýdelnění vznikajícího monoacetátu glykolu). Určete složení reagující směsi v molárních procentech v čase 100 h od počátku reakce, kdy systém obsahoval pouze diacetát.

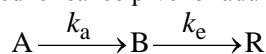
[ 74 mol.% A, 24 mol.% B, 2 mol.% C ]

## 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 ( $c_B$ ) 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?

Při podávání léků jinak než intravenózně se látka vpravení do organismu musí nejprve absorbovat do krevního oběhu. Rychlostní konstanta vystihující rychlost přechodu látky z místa podání do krve, je označována jako *absorpční konstanta*  $k_a$ . Závisí nejvíce na způsobu aplikace, je ovlivňována stavem organismu, fyzikálně-chemickými vlastnostmi látky a formou, v jaké je podávána. Rychlost mizení podané látky z krevního řečiště charakterizuje *eliminační konstanta*  $k_e$ . Místo eliminační konstanty se často udává *biologický poločas*. Hodnota eliminační konstanty závisí především na povaze podávané látky, ale je ovlivněna také stavem organismu. Za předpokladu, že množství látky ukládané v tkáních bude zanedbatelně malé, bude její koncentrace v krvi záviset na vzájemném vztahu mezi absorpcí a eliminací. Křivka, udávající časový průběh koncentrace léku v krvi, nejprve stoupá a po dosažení maxima klesá. Pro toto schéma jsou dobře použitelné rovnice odvozené pro následné reakce prvního řádu



[  $\tau_{\max} = 40 \text{ min}$ ; (b)  $c_{B\max} = 9,197 \text{ mg kg}^{-1}$  (36,79 % původního množství A);  
(c)  $c_B = 6,767 \text{ mg kg}^{-1}$  (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  $k_a = 0,046 \text{ min}^{-1}$ . 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)  $\tau_{\max} = 36,364 \text{ min}$ ;  $c_{B\max} = 17,186 \text{ mg kg}^{-1}$  (b)  $m = 1000,8 \text{ mg}$  ]