

2. KINETICKÁ ANALÝZA HOMOGENNÍCH REAKCÍ

Úloha 2-1	Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – stupeň přeměny	2
Úloha 2-2	Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou	2
Úloha 2-3	Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku	2
Úloha 2-4	Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření vodivosti.....	2
Úloha 2-5	Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou	3
Úloha 2-6	Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku	3
Úloha 2-7	Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření odporu	3
Úloha 2-8	Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku	3
Úloha 2-9	Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku	4
Úloha 2-10	Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku	4
Úloha 2-11	Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku	4
Úloha 2-12	Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku	5
Úloha 2-13	Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření odporu	5
Úloha 2-14	Řád reakce a rychlostní konstanta metodou poločasů.....	5
Úloha 2-15	Řád reakce a rychlostní konstanta metodou poločasů.....	5
Úloha 2-16	Řád reakce a rychlostní konstanta metodou poločasů.....	6
Úloha 2-17	Řád reakce a rychlostní konstanta metodou poločasů.....	6
Úloha 2-18	Řád reakce a rychlostní konstanta metodou zlomkových časů	6
Úloha 2-19	Řád reakce metodou zlomkových časů z integrální křivky	6
Úloha 2-20	Dílčí řády reakce, izolační metoda.....	6
Úloha 2-21	Dílčí řády reakce	7
Úloha 2-22	Dílčí řády reakce – obecná diferenciální metoda.....	7
Úloha 2-23	Řád reakce a rychlostní konstanta diferenciální metodou.....	7
Úloha 2-24	Stanovení řádu reakce a rychlostní konstanty diferenciální metodou.....	8
Úloha 2-25	Stanovení řádu reakce a rychlostní konstanty diferenciální metodou.....	8
Úloha 2-26	Van't Hoffova diferenciální metoda.....	8
Úloha 2-27	Diferenciální metoda počátečních rychlostí.....	9
Úloha 2-28	Diferenciální metoda počátečních rychlostí.....	9
Úloha 2-29	Stanovení dílčích řádů reakce	9
Úloha 2-30	Stanovení dílčích řádů reakce	10

Úloha 2-1 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – stupeň přeměny

Stanovte rychlostní konstantu a řád reakce pro tepelný rozklad oxidu dusného na zlatě při teplotě 990°C a počátečním tlaku 26,7 kPa. Při konstantním objemu byla naměřena tato data (nádooba obsahovala na počátku čistý N₂O):

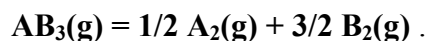
τ /min	α
12,5	0,15
30	0,32
43	0,43
53	0,50
85	0,67
100	0,73

Výsledek: $n = 1$; $k = 1,306 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

Řešení: 🖨️ + kalkulačka , 🖨️ + Excel , 🖨️ + Maple

Úloha 2-2 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou

Plynná látka se rozkládá podle rovnice



Rozklad je nevratný. V tabulce je uvedena závislost parciálního tlaku AB₃ na čase pro případ, kdy výchozí složkou je pouze AB₃. Určete celkový řád reakce (je celistvý) a hodnotu rychlostní konstanty.

τ /h	p_{AB_3} /kPa
0	88
5	44
15	22
35	11

Výsledek: $n = 2$; $k = 2,273 \cdot 10^{-3} \text{ kPa}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Řešení: 🖨️ + kalkulačka , 🖨️ + Excel , 🖨️ + Maple

Úloha 2-3 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku

Oxid dusičný se rozkládá v kapalném tetrachlormethanu za uvolňování kyslíku:



Průběh reakce byl sledován při teplotě 45°C měřením celkového tlaku reagujícího systému. Tlak na počátku není nulový, je roven tlaku páry CCl₄. Byla naměřena data uvedená v tabulce. Stanovte

- řád reakce,
- rychlostní konstantu,
- tlak v systému na počátku reakce (předpokládejte ideální chování plynné fáze)

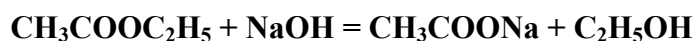
τ /h	p /kPa
0,126	84,5
0,266	99,7
0,346	106,7
0,424	112,4
0,564	120,8
0,683	126,7
∞	146,7

Výsledek: (a) $n = 1$, (b) $k_1 = 2,028 \text{ h}^{-1}$, (c) $p_0 = 66,14 \text{ kPa}$

Řešení: 🖨️ + kalkulačka , 🖨️ + Excel , 🖨️ + Maple

Úloha 2-4 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření vodivosti

Reakce ethyloctanu s hydroxidem sodným,



byla sledována pomocí měření vodivosti reagujícího systému. Na počátku, kdy koncentrace obou výchozích složek byly stejné, 0,01 mol dm⁻³, byla měrná vodivost κ_0 . V závislosti na čase byla měřena hodnota poměru κ/κ_0 . Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce. Po dokončení reakce byla zjištěna hodnota $x_\infty/x_0 = 0,359$. Určete řád reakce a hodnotu rychlostní konstanty.

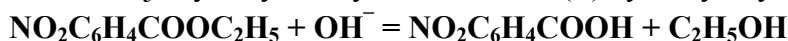
τ /min	κ/κ_0
5	0,8424
9	0,7630
13	0,7059
18	0,6539
22	0,6223
28	0,5858

Výsledek: $n = 2$; $k_c = 6,52 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Řešení: 🖨️ + kalkulačka , 🖨️ + Excel , 🖨️ + Maple

Úloha 2-5 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou

Zjistěte, jakého řádu je hydrolyza ethylnitrobenzoátu (E) hydroxylovými ionty,



pro níž byla při teplotě 15°C a stejných počátečních koncentracích reagujících látek, 0,05 mol dm⁻³, naměřena časová závislost množství zhydrolyzovaného esteru (viz tabulka). Jaká je hodnota rychlostní konstanty sledované reakce?

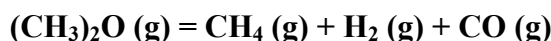
τ / s	% hydrolyzovaného E
120	32,95
180	41,75
240	48,80
330	58,05
530	69,00
600	70,35

Výsledek: $n = 2$; $k_c = 0,0814 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Řešení:  + kalkulačka,  + Excel,  + Maple

Úloha 2-6 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku

Určete rychlostní konstantu a řád reakce pro tepelný rozklad dimethyletheru na methan, vodík a oxid uhelnatý, který probíhá v plynné fázi (předpokládejte ideální chování)



při 540°C a konstantním objemu z dat uvedených v tabulce (reaktor obsahoval na počátku pouze dimethyether).

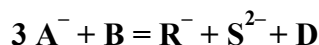
τ / s	p_{AB_3} / kPa
0	41,6
380	54,4
717	65,1
1195	74,9
3155	103,9

Výsledek: $n = 1$, $k_c = 4,378 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Řešení:  + kalkulačka,  + Excel,  + Maple

Úloha 2-7 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření odporu

Ve vodném roztoku probíhá iontová reakce, kterou je možno schematicky zapsat



Kinetika reakce je sledována měřením odporu vodivostní nádoby, v níž reakce probíhá, v závislosti na reakční době. Počáteční koncentrace složek jsou $(c_{\text{A}^-})_0 = 0,018$; $c_{\text{B}0} = 0,006 \text{ mol dm}^{-3}$. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce. Rozhodněte, zda reakce je

- (a) čtvrtého řádu, tj. prvního vzhledem k B a třetího vzhledem k A,
(b) druhého řádu (prvního vzhledem k A, prvního vzhledem k B).

Určete hodnoty rychlostních konstant k_{cB} a k_{cA} .

τ / min	R / Ω
0	612
4	786
6	841
8	884
10	919
14	970
16	990
18	1006
20	1021
∞	1235

Výsledek: $n = 2$; $\alpha = 1$; $\beta = 1$; $k_{\text{cB}} = 10,772 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$; $k_{\text{cA}} = 3 k_{\text{cB}} = 32,316 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Řešení:  + kalkulačka,  + Excel,  + Maple

Úloha 2-8 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku

Sloučenina XY₃ se v toluenu rozkládá podle rovnice



Průběh reakce při 30°C byl sledován měřením celkového tlaku systému v závislosti na čase (tlak v čase $\tau = 0$ je roven tlaku páry rozpouštědla, který má při 30°C hodnotu 4,9 kPa). Stanovte řád reakce a rychlostní konstantu.

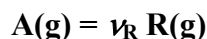
τ	p / kPa
30 s	63,5
1 min	79,3
2 min	90,8
6 min	100,8
0,2 h	103,6
0,35 h	104,9
∞	106,65

Výsledek: $n = 2$; $k_c = 3,337 \cdot 10^{-2} \text{ kPa}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Řešení:  + kalkulačka,  + Excel,  + Maple

Úloha 2-9 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku

V uzavřené nádobě konstantního objemu probíhá jednosměrný rozklad



Při konstantní teplotě 350 K byla naměřena časová závislost celkového tlaku p v nádobě, která na počátku reakce obsahovala pouze látku A. Po dokončení rozkladu má tlak v reaktoru hodnotu 177,4 kPa. Za předpokladu, že všechny plynné složky se chovají jako ideální plyny, určete:

τ /min	p /kPa
0	59,2
30	104,7
42	117,6
60	132,9
72	140,6

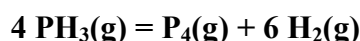
- stechiometrii reakce (ν_R),
- řád reakce (je celistvý) a rychlostní konstantu,
- poločas reakce.

Výsledek: (a) $\nu_R = 3$; (b) $n = 1$; $k = 1,619 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; (c) $\tau_{1/2} = 42,83 \text{ min}$

Řešení: 🧮 + kalkulačka, 📊 + Excel, 🍁 + Maple

Úloha 2-10 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku

Rozklad fosfanu probíhá při teplotě 950°C podle rovnice



Při konstantním objemu byla tato reakce sledována měřením celkového tlaku v reakční nádobě, která na počátku obsahovala směs fosfanu a inertního plynu o molárním zlomku inertního plynu 0,1305. Z experimentální závislosti celkového tlaku na čase stanovte řád reakce a rychlostní konstantu. Předpokládejte ideální chování plynné fáze.

τ /min	p /kPa
0	15,30
20	19,56
30	20,95
40	21,91
50	22,71
60	23,35
80	24,19

Výsledek: $n = 1$; $k = 0,0275 \text{ min}^{-1}$

Řešení: 🧮 + kalkulačka, 📊 + Excel, 🍁 + Maple

Úloha 2-11 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku

Reakce



probíhající při teplotě 300°C v plynné fázi, byla sledována měřením závislosti celkového tlaku na čase s těmito výsledky:

- Rozhodněte, zda reakce probíhá kinetikou prvního nebo druhého řádu a stanovte rychlostní konstantu (v jednotkách SI soustavy).
- Při následujícím pokusu při stejné teplotě obsahoval reaktor na počátku kromě ethylaminu také amoniak o parciálním tlaku 10 Torr. Po jisté době, kdy bylo možno předpokládat, že veškerý ethylamin je již rozložen, byl naměřen celkový tlak 154 Torr. Určete, kolik procent původně přítomného ethylaminu se rozložilo za 15 minut od počátku reakce. Jaké jsou parciální tlaky ethylaminu, ethylenu a amoniaku v tomto okamžiku?

τ /min	p /Torr
0	55
1	60
2	64
4	73
8	84
10	89
20	102
30	107
40	108,5

Předpokládejte ideální chování plynné fáze.

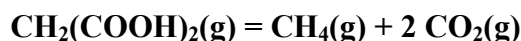
Výsledek: (a) $n = 1$; $k = 0,0931 \text{ min}^{-1}$;

(b) 75,5%; $p(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 2,376 \text{ kPa}$; $p(\text{NH}_3) = 8,558 \text{ kPa}$; $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 7,224 \text{ kPa}$

Řešení: 🧮 + kalkulačka, 📊 + Excel, 🍁 + Maple

Úloha 2-12 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření celkového tlaku

Průběh rozkladu kyseliny malonové (A)



byl sledován měřením časové závislosti celkového tlaku za konstantního objemu. Získaná data jsou uvedena v příložené tabulce. Na základě těchto dat rozhodněte, je-li sledovaná reakce prvního nebo druhého řádu, vypočítejte hodnotu rychlostní konstanty (v jednotkách SI soustavy) a rychlost reakce v okamžiku $\tau = 1200$ s od počátku reakce.

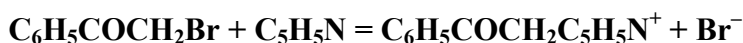
τ /s	p /Torr
600	188
1200	218
2100	259
3360	305
∞	453

Výsledek: $n = 1$; $k = 2,117 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $dp(\text{CH}_2(\text{COOH})_2)/d\tau = -3,33 \cdot 10^{-3} \text{ kPa s}^{-1}$

Řešení: 🧮 + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍁 + Maple

Úloha 2-13 Řád reakce a rychlostní konstanta integrální metodou – měření odporu

Reakce fenacetyl bromidu s pyridinem v methanolu,



byla při 35°C sledována měřením odporu reagující směsi. Počáteční koncentrace obou složek byly stejné, $0,0285 \text{ mol dm}^{-3}$. Stanovte řád reakce a rychlostní konstantu reakce.

τ /min	R/Ω	τ /min	R/Ω
7	45000	110	5100
28	14150	127	4560
53	9200	153	3958
68	7490	203	3220
84	6310	∞	801
99	5537		

Výsledek: $n = 2$; $k_c = 0,0548 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Řešení: 🧮 + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍁 + Maple

Úloha 2-14 Řád reakce a rychlostní konstanta metodou poločasů

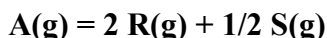
Teplný rozklad uhlovodíku při teplotě 500°C v nádobě objemu $101,5 \text{ dm}^3$, která na počátku obsahuje $1,2$ molu uhlovodíku, má poločas 2 min. Když byl počáteční tlak snížen na $7,6 \text{ kPa}$, vzrostl poločas na 1200 s. Stanovte řád reakce a hodnotu rychlostní konstanty.

Výsledek: $n = 2$; $k_p = 6,58 \cdot 10^{-3} \text{ kPa}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Řešení: 🧮 + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍁 + Maple

Úloha 2-15 Řád reakce a rychlostní konstanta metodou poločasů

Při teplotě 540 K probíhá v reaktoru o objemu 5 dm^3 reakce



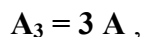
Byl měřen poločas při dvou různých počátečních koncentracích látky A. Při prvním pokusu byly do reaktoru uvedeny 2 moly čisté složky A. Po 18 minutách klesla koncentrace A v reakční směsi na hodnotu $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$. Při druhém pokusu byl reaktor při teplotě 540 K naplněn čistou látkou A na tlak $5,387 \text{ MPa}$. Za 2 minuty bylo zjištěno, že parciální tlak složky A má poloviční hodnotu. Vypočítejte řád reakce a hodnotu rychlostní konstanty při uvedené teplotě. Uvažujte ideální chování plynné fáze.

Výsledek: $n = 3$; $k_p = 0,02584 \text{ MPa}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Řešení: 🧮 + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍁 + Maple

Úloha 2-16 Řád reakce a rychlostní konstanta metodou poločasů

Rozpad látky A_3 v methanolovém roztoku,



byl sledován při teplotě 20°C měřením poločasu v závislosti na počáteční koncentraci A_3 s těmito výsledky:

- (a) Stanovte řád reakce a rychlostní konstantu při 20°C .
(b) Je-li aktivační energie uvedené reakce $13,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, vypočítejte koncentrace A_3 a A po 10 minutách, provádíme-li reakci při teplotě 35°C a vycházíme-li z roztoku čisté A_3 o koncentraci $0,27 \text{ mol dm}^{-3}$.

$(c_{A_3})_0$	$\tau_{1/2}$
mol dm^{-3}	min
0,1	21,83
0,2	15,44
0,3	12,6
0,4	10,9

Výsledek: (a) $n = 1,5$; $k_c = 0,12 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-0,5} \text{ min}^{-1}$; (b) $c_{A_3} = 0,0689 \text{ mol dm}^{-3}$; $c_A = 0,6033 \text{ mol dm}^{-3}$

Řešení: 🧮 + kalkulačka, 📊 + Excel, 🍷 + Maple

Úloha 2-17 Řád reakce a rychlostní konstanta metodou poločasů

Rozklad oxidu dusného v plynné fázi při teplotě 1030 K je reakce necelistvého řádu. V reaktoru o konstantním objemu byly naměřeny hodnoty poločasu rozkladu při různých počátečních koncentracích, které jsou uvedeny v tabulce. Najděte celkový řád reakce a vypočtete rychlostní konstantu.

p_0 / kPa	$\tau_{1/2} / \text{s}$
7	858
17,9	468
35	255
46,7	212

Výsledek: $n = 1,75$; $k_p = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ kPa}^{-0,75} \text{ s}^{-1}$

Řešení: 🧮 + kalkulačka, 📊 + Excel, 🍷 + Maple

Úloha 2-18 Řád reakce a rychlostní konstanta metodou zlomkových časů

Organická kyselina RCOOH se v plynné fázi rozkládá podle rovnice



Při různých počátečních tlacích byla měřena doba potřebná ke zreagování jedné třetiny původně přítomné kyseliny. Určete řád reakce a rychlostní konstantu.

p_0 / kPa	$\tau_{1/3} / \text{s}$
2	95,7
4	47,8
6	31,9
10	19,2
12,5	15,3
15	12,9
17,5	10,9
20	9,58

Výsledek: $n = 2$; $k_p = 2,616 \cdot 10^{-3} \text{ kPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Řešení: 🧮 + kalkulačka, 📊 + Excel, 🍷 + Maple

Úloha 2-19 Řád reakce metodou zlomkových časů z integrální křivky

Rozklad látky A probíhá jako reakce necelistvého řádu. Bylo zjištěno, že stupně přeměny $\alpha = 0,2$ bylo dosaženo po 168 s , stupně přeměny $\alpha = 0,6$ po $20,8 \text{ minutách}$ od počátku reakce. Metodou zlomkových časů najděte řád této reakce.

Výsledek: $n = 2,5$

Řešení: 🧮 + kalkulačka, 📊 + Excel, 🍷 + Maple

Úloha 2-20 Dílčí řády reakce, izolační metoda

Reakce $\text{X}(\text{g}) + \text{Y}(\text{g}) = \nu_{\text{R}} \text{R}(\text{g})$ probíhá v ideálním plynném systému. Z výsledků experimentů za konstantní teploty a objemu, uvedených v následující tabulce, určete řády reakce vzhledem k jednotlivým složkám, napište rychlostní rovnici a vypočítejte hodnotu rychlostní konstanty.

$p_{X0} = 16 \text{ kPa}$		$p_{Y0} = 130 \text{ kPa}$	
p_{Y0} / Pa	$\tau_{1/2} / \text{s}$	p_{X0} / Pa	$\tau_{1/2} / \text{s}$
200	22,7	3	7360
130	18,3	6	5200

Výsledek: $-\frac{dp_X}{d\tau} = -\frac{dp_Y}{d\tau} = \frac{dp_R}{\nu_R d\tau} = k_p \cdot p_X^{1,5} \cdot p_Y^{0,5}$; $k_p = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Řešení: 🖨️ + kalkulačka , 🖨️ + Excel , 🖨️ + Maple

Úloha 2-21 Dílčí řády reakce

O reakci



je známo, že řád reakce vzhledem ke složce A je $n_A = 0,5$. Systém, v němž byla tato reakce sledována, sestával z nasyceného roztoku A, v němž bylo rozpuštěno malé množství B a z tuhé látky A. Rozpustnost A při teplotě pokusu je $1,42 \text{ mol dm}^{-3}$. Byl zjišťován čas, potřebný ke zreagování 1/4 původně přítomného množství látky B. Při počáteční koncentraci B $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ bylo naměřeno $\tau_{1/4} = 32 \text{ min}$, při koncentraci $c_{B0} = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$ bylo $\tau_{1/4} = 20 \text{ min}$. Jaký je řád reakce vzhledem k B a jaká je hodnota rychlostní konstanty k_{cB} ? Napište rychlostní rovnici platnou pro tento případ.

Výsledek: $\beta = 2$; $k_{cB} = 0,35 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1,5} \text{ min}^{-1}$; $-\frac{dc_B}{d\tau} = k_{cB} \cdot c_A^{0,5} \cdot c_B^2$

Řešení: 🖨️ + kalkulačka , 🖨️ + Excel , 🖨️ + Maple

Úloha 2-22 Dílčí řády reakce – obecná diferenciální metoda

Iontová reakce



je prvního řádu vzhledem k A. Při počátečních koncentracích $c_{A0} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ a $c_{D0} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ byla naměřena závislost rychlosti změny odporu reagujícího systému na stupni přeměny klíčové složky: Zjistěte řád reakce vzhledem k D.

$10^4 d(1/R)/d\tau$ (S min^{-1})	α
1,24	0,10
1,09	0,15
0,94	0,20
0,822	0,25
0,705	0,30
0,603	0,35

Výsledek: $\delta = 2$

Řešení: 🖨️ + kalkulačka , 🖨️ + Excel , 🖨️ + Maple

Úloha 2-23 Řád reakce a rychlostní konstanta diferenciální metodou

Stanovte řád reakce a hodnotu rychlostní konstanty pro reakci acetanhydridu (A) s isobutanolem (B)



probíhající v benzenovém roztoku, pro níž byla při 100°C a stejných počátečních koncentracích obou složek, $c_{A0} = c_{B0} = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$, získána tato data:

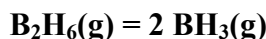
$\frac{c_A}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{10^6 (-dc_A/d\tau)}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}$	$\frac{c_A}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{10^6 (-dc_A/d\tau)}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}$
0,261	143	0,101	22,5
0,192	83	0,071	10,7
0,152	50	0,046	4,7
0,127	33	0,033	2,5

Výsledek: $n = 2$; $k_c = 2,043 \cdot 10^{-3} \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Řešení: 🖨️ + kalkulačka , 🖨️ + Excel , 🖨️ + Maple

Úloha 2-24 Stanovení řádu reakce a rychlostní konstanty diferenciální metodou

Stanovte řád a hodnotu rychlostní konstanty řídicího děje při pyrolýze plynného diboranu,



při 100°C z těchto experimentálních dat:

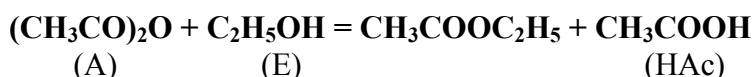
koncentrace B_2H_6	časová změna celkového tlaku soustavy
mol dm^{-3}	kPa h^{-1}
$2,153 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
$4,600 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$

Výsledek: $n = 1,5$; $k_p = 4,287 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-0,5} \text{ h}^{-1}$

Řešení: 🧮 + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍷 + Maple

Úloha 2-25 Stanovení řádu reakce a rychlostní konstanty diferenciální metodou

Rychlost změny koncentrace ethylalkoholu v průběhu reakce acetanhydridu (A) s ethylalkoholem (E)



v prostředí tetrachlormethanu při 70,6°C v závislosti na okamžité koncentraci vznikající kyseliny octové (HAc) při stejných počátečních koncentracích acetanhydridu a ethylalkoholu, $c_{A0} = c_{E0} = 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$, je uvedena v následující tabulce:

c_{HAc}	$10^6 (-dc_E/d\tau)$	c_{HAc}	$10^6 (-dc_E/d\tau)$
mol dm^{-3}	$\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	mol dm^{-3}	$\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
0,0195	19,4	0,0660	8,04
0,0330	15,6	0,0825	5,19
0,0465	12,2	0,0930	3,70
0,0570	9,86	0,1020	2,63

Stanovte celkový řád reakce a rychlostní konstantu.

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

Řešení: 🧮 + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍷 + Maple

Úloha 2-26 Van't Hoffova diferenciální metoda

Rozklad jisté látky ($M = 575 \text{ g/mol}$) v organickém rozpouštědle je reakce necelistvého řádu. Na počátku reakce bylo ve 250 cm^3 rozpouštědla rozpuštěno 0,92 g látky A. Z experimentální křivky $c_A - \tau$ byly vyhodnoceny okamžité rychlosti změny koncentrace A, uvedené v tabulce. Stanovte řád reakce a rychlostní konstantu van't Hoffovou diferenciální metodou.

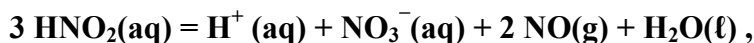
c_A	$10^{11} (-dc_A/d\tau)$
mol dm^{-3}	$\text{mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
0,0062	4,62
0,0058	3,82
0,0053	3,00
0,0045	1,91
0,0037	1,10
0,0025	0,40

Výsledek: $n = 2,7$; $k_c = 0,0418 (\text{mol dm}^{-3})^{-1,7} \text{ s}^{-1}$

Řešení: 🧮 + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍷 + Maple

Úloha 2-27 Diferenciální metoda počátečních rychlostí

Při sledování kinetiky rozkladu kyseliny dusité (A),



byla naměřena závislost okamžité koncentrace kyseliny dusité (v mol dm⁻³) na čase (v min) při dvou počátečních koncentracích. Počáteční části těchto experimentálních křivek byly aproximovány polynomy:

$$1. c_{A0} = 0,075 \text{ mol dm}^{-3} : c_A = 0,075 - 2,25445 \cdot 10^{-4} \cdot \tau + 6,92 \cdot 10^{-7} \cdot \tau^2$$

$$2. c_{A0} = 0,100 \text{ mol dm}^{-3} : c_A = 0,100 - 6,1706 \cdot 10^{-4} \cdot \tau + 2,95 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^2$$

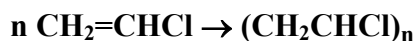
Diferenciální metodou počátečních rychlostí najděte řád reakce a hodnotu rychlostní konstanty.

Výsledek: $n = 3,5 ; k_c = 0,65 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-2,5} \text{ min}^{-1}$

Řešení: 🖨️ + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍁 + Maple

Úloha 2-28 Diferenciální metoda počátečních rychlostí

Pro kinetiku polymerizace vinylchloridu (V),



při teplotě 50°C byla získána data uvedená v tabulce. Reakce byla iniciována tepelným rozkladem benzoylperoxidu (1,1 hm.%). Byla prováděna v oddělených zkumavkách a sledována vážením polymeru po odpaření monomeru a rozpouštědla (benzoylperoxid byl odečten). Stanovte řád reakce a její rychlostní konstantu.

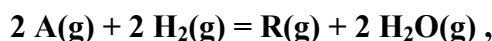
c_{V0}	$10^7 (-dc_V/d\tau)_0$
mol dm ⁻³	mol dm ⁻³ s ⁻¹
0,061	4,5
0,085	7,5
0,098	9,2
0,128	14,0
0,143	16,0
0,165	20,1

Výsledek: $n = 1,5 ; k_c = 3 \cdot 10^{-6} \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-0,5} \text{ s}^{-1}$

Řešení: 🖨️ + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍁 + Maple

Úloha 2-29 Stanovení dílčích řádů reakce

Při redukci látky A, probíhající podle stechiometrické rovnice



byl při konstantním objemu sledován celkový tlak v závislosti na čase. Při teplotě 950 K byla získána tato data:

1. $p_{A0} = 53,3 \text{ kPa}$		2. $(p_{\text{H}_2})_0 = 43,9 \text{ kPa}$	
$\frac{(p_{\text{H}_2})_0}{\text{kPa}}$	$\frac{(-dp/d\tau)_0}{\text{kPa s}^{-1}}$	$\frac{p_{A0}}{\text{kPa}}$	$\frac{(-dp/d\tau)_0}{\text{kPa s}^{-1}}$
38,6	1,3	47,98	1,2
18,7	0,63	19,59	0,2

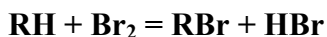
Určete řády reakce vzhledem k jednotlivým složkám, celkový řád reakce a rychlostní konstanty pro rychlostní rovnici $(-dc_A/d\tau) = k_{cA} \cdot c_A^\alpha \cdot c_{\text{H}_2}^\beta$ a pro rychlostní rovnici $(-dp_A/d\tau) = k_{pA} \cdot p_A^\alpha \cdot p_{\text{H}_2}^\beta$.

Výsledek: $\alpha = 2 ; \beta = 1 ; n = 3 ; k_{pA} = 2,373 \cdot 10^{-5} \text{ kPa}^{-2} \text{ s}^{-1} ; k_{cA} = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ (mol m}^{-3}\text{)}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Řešení: 🖨️ + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍁 + Maple

Úloha 2-30 Stanovení dílčích řádů reakce

Při vyhodnocování časové závislosti koncentrace bromu, získané sledováním bromace jistého uhlovodíku,



byly pro různé koncentrace bromu odečteny hodnoty rychlosti, 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.

Výsledek: $\beta = 1,5$

Řešení: 🧮 + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍁 + Maple

c_{Br_2} mol dm ⁻³	$10^2 (-dc_{\text{Br}_2}/d\tau)$ mol dm ⁻³ min ⁻¹
0,55	7,17
0,50	6,40
0,45	5,77
0,40	5,06
0,35	3,85
0,30	3,26
0,25	2,18
0,20	1,70