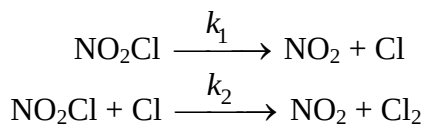


3. MECHANISMY CHEMICKÝCH REAKCÍ

01 Řešení reakčních schémat.....	2
02 Řešení reakčních schémat.....	2
03 Řešení reakčních schémat.....	2
04 Řešení reakčních schémat.....	3
05 Řešení reakčních schémat.....	3
06 Řešení reakčních schémat, zdánlivá aktivační energie.....	3
07 Řešení reakčních schémat, zdánlivá aktivační energie.....	4
08 Fotosyntéza.....	4
09 Kvantový výtěžek fotoreakce	4
10 Kvantový výtěžek fotoreakce	4
11 Kvantový výtěžek fotoreakce	4

01 Řešení reakčních schémat

Reakce $\text{NO}_2\text{Cl} = \text{NO}_2 + 1/2 \text{Cl}_2$ je prvního řádu a probíhá pravděpodobně podle následujícího mechanismu:

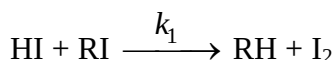


Předpokládejte, že atomární chlor je natolik reaktivní, že jej nelze ve směsi dokázat. Ukažte, že navržený mechanismus vyhovuje experimentálně stanovenému řádu reakce.

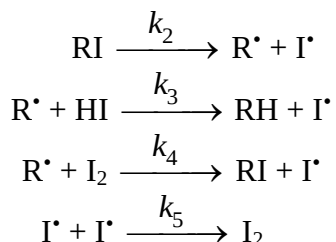
$$\left[-\frac{dc_{\text{NO}_2\text{Cl}}}{d\tau} = 2 k_1 \cdot c_{\text{NO}_2\text{Cl}} \right]$$

02 Řešení reakčních schémat

Při reakci jodovodíku s alkyljodidy vzniká uhlovodík a jod. Reakce probíhá současně dvěma způsoby. První cestou je přímá interakce jodovodíku s alkyljodidem:



Paralelně vznikají produkty reakce ještě dalším mechanismem:

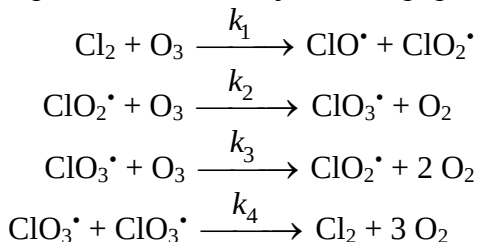


kde $\text{R}^\bullet$ a $\text{I}^\bullet$ jsou nestálé meziproducty. Odvoďte vztah pro rychlost tvorby uhlovodíku RH.

$$\left[\frac{dc_{\text{RH}}}{d\tau} = \left(k_1 + \frac{k_2 \cdot k_3}{k_3 \cdot c_{\text{HI}} + k_4 \cdot c_{\text{I}_2}} \right) \cdot c_{\text{HI}} \cdot c_{\text{RI}} \right]$$

03 Řešení reakčních schémat

Mechanismus rozkladu ozonu za přítomnosti chloru je možno popsat následujícími reakcemi:

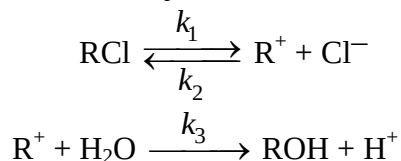


Radikál $\text{ClO}^\bullet$ se rozkládá na prvky, aniž vyvolá řetězovou reakci. Odvoďte kinetickou rovnici, popisující úbytek ozonu s časem, kterou je tento mechanismus popsán. Předpokládejte, že rychlost iniciační reakce je malá ve srovnání s rychlostmi ostatních reakcí.

$$\left[-\frac{d[\text{O}_3]}{d\tau} = 2 k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2} \cdot [\text{O}_3]^{3/2} \right]$$

04 Řešení reakčních schémat

Hydrolýza alkylchloridů probíhá podle následujícího mechanismu:



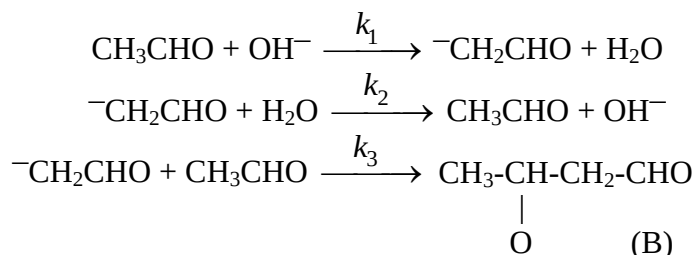
V systému není možno dokázat přítomnost alkylového kationtu. Stanovte, za jakých podmínek

- (a) není rychlost tvorby ROH závislá na koncentraci chloridových iontů,
(b) je rychlost hydrolýzy nepřímo úměrná koncentraci chloridových iontů.

$$[(a) \text{ pro } k_2 \cdot c_{\text{Cl}^-} \ll k_3 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}, (b) \text{ pro } k_2 \cdot c_{\text{Cl}^-} \gg k_3 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}]$$

05 Řešení reakčních schémat

Aldolová kondenzace acetaldehydu je v širokém rozmezí koncentrací vodíkových iontů reakcí prvního řádu vzhledem k acetaldehydu a reakcí prvního řádu vzhledem k hydroxylovým iontům. Pro tuto reakci byl navržen mechanismus:



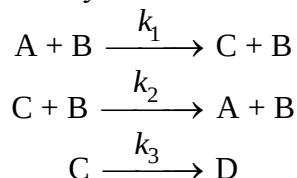
Stanovte, za jakých předpokladů navržené schema vyhovuje experimentálně stanovenému tvaru rychlostní rovnice:

$$r = \frac{dc_B}{d\tau} = k_c \cdot c_{CH_3CHO} \cdot c_{OH^-}$$

$$\left[\text{pro } k_2 \cdot c_{H_2O} \ll k_3 \cdot c_A : \frac{dc_B}{d\tau} = k_1 \cdot c_{CH_3CHO} \cdot c_{OH^-} \right]$$

06 Řešení reakčních schémat, zdánlivá aktivační energie

Uvažujte reakci, probíhající v těchto následných krocích:



- (a) Za předpokladu, že C je reaktivní meziprodukt, jehož koncentraci není možno stanovit, napište vztah pro rychlost tvorby D.
- (b) Jak se změni odvozená kinetická rovnice, předpokládáme-li, že rychlost druhé z elementárních reakcí je podstatně vyšší než rychlost třetí reakce? Aktivační energie jednotlivých reakcí mají hodnoty: $E_1^* = 15 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_2^* = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_3^* = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítejte zdánlivou aktivační energii reakce za těchto podmínek.

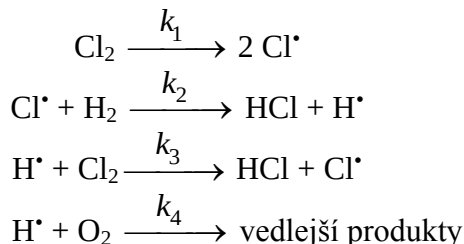
$$\left[\text{(a) } \frac{dc_D}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot c_A \cdot c_B}{k_3 + k_2 \cdot c_B} ; \text{(b) } \frac{dc_D}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \cdot c_A \quad (k_2 \cdot c_B \gg k_3), E^* = -15 \text{ kJ mol}^{-1} \right]$$

07 Řešení reakčních schémat, zdánlivá aktivační energie

Pro vysvětlení termické syntézy chlorovodíku, $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{HCl}$, za přítomnosti kyslíku, byl navržen řetězový mechanismus. Jestliže koncentrace molekulárního kyslíku je podstatně nižší než koncentrace chloru, je reakční rychlost úměrná koncentraci molekulárního chloru a nepřímo úměrná koncentraci kyslíku:

$$r_{\text{HCl}} = \frac{d c_{\text{HCl}}}{d \tau} = k_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{O}_2}^{-1}$$

Pozorovaný jev lze vysvětlit mechanismem:



První stupeň řetězové reakce - iniciace - není závislá na koncentraci chloru a je tedy reakcí nultého řádu. Kinetika ostatních elementárních reakcí je v souladu s jejich zápisem. Produkty poslední z reakcí nemají na předcházející stupně vliv.

- (a) Vyjádřete konstantu k_{HCl} v rychlostní rovnici pomocí rychlostních konstant jednotlivých stupňů a ukažte, že navržený mechanismus vysvětluje záporný řád reakce vzhledem ke kyslíku.
(b) Za předpokladu, že znáte hodnoty aktivačních energií jednotlivých reakcí, E_1^* , E_2^* , E_3^* a E_4^* , odvoďte vztah pro zdánlivou aktivační energii syntézy chlorovodíku.

$$\left[\text{pro } c_{\text{O}_2} \ll c_{\text{Cl}_2} : (a) r_{\text{HCl}} = \frac{d c_{\text{HCl}}}{d \tau} = \frac{4 k_1 \cdot k_3}{k_4} \cdot \frac{c_{\text{Cl}_2}}{c_{\text{O}_2}}; k_{\text{HCl}} = \frac{4 k_1 \cdot k_3}{k_4}, (b) E^* = E_1^* + E_3^* - E_4^* \right]$$

08 Fotosyntéza

Standardní reakční Gibbsova energie fotosyntézy, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{6} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2$, je 490 kJ mol^{-1} . Odhadněte (za předpokladu, že veškerá dopadající energie se využije na fotosyntézu), kolik fotonů červeného světla ($\lambda = 680 \text{ nm}$), které je pohlcováno chlorofylem, je potřeba k vázání jedné molekuly oxidu uhličitého? [$N_{\text{e}} = 2,8$]

09 Kvantový výtěžek fotoreakce

Při sledování fotolýzy plynného jodovodíku, $2 \text{HI(g)} = \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$, vyvolané účinkem světla o vlnové délce $253,7 \text{ nm}$, bylo zjištěno, že absorpcí energie 307 J se rozloží $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol HI}$. Vypočítejte kvantový výtěžek této fotoreakce. [$\phi = 2$]

10 Kvantový výtěžek fotoreakce

Kvantový výtěžek tvorby ethylenu z dipropylketonu při světle vlnové délky 313 nm je $\phi = 0,21$. Kolik molekul a kolik molů ethylenu se bude tvořit za sekundu při ozařování vzorku lampou, která má v dané spektrální oblasti výkon 50 W . Předpokládejte, že veškeré světlo je vzorkem absorbováno.

$$[N_{\text{E}} = 1,654 \cdot 10^{19} \text{ molekul s}^{-1}, n_{\text{E}} = 2,745 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}]$$

11 Kvantový výtěžek fotoreakce

Pro kvantový výtěžek fotochemického rozkladu oxalátu uranylu byla při vlnové délce dopadajícího světla $\lambda = 3 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ zjištěna hodnota $\phi_{\text{oxalát}} = 0,57$. Při kalibraci přístroje, kdy byl ozařování vystaven pouze vzorek oxalátu uranylu, se rozložilo $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ oxalátu za 2 hodiny. V dalším experimentu obsahovala měřicí cela aceton. Světlo dopadalo na vzorek 4 hodiny a rozložilo se $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ acetonu. Jaký byl kvantový výtěžek rozkladu acetonu? [$\phi_{\text{A}} = 0,17$]