

### 3. SIMULTÁNNÍ REAKCE

Úloha 3-1	Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet přeměny.....	2
Úloha 3-2	Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet času .....	2
Úloha 3-3	Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet času .....	2
Úloha 3-4	Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet rychlostních konstant .....	2
Úloha 3-5	Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet přeměny.....	2
Úloha 3-6	Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet času .....	3
Úloha 3-7	Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet času a přeměny.....	3
Úloha 3-8	Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, teplotní závislost, výpočet přeměny .....	3
Úloha 3-9	Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, teplotní závislost, výpočet přeměny .....	4
Úloha 3-10	Protisměrné reakce bi-monomolekulární, rychlostní konstanty, teplotní závislost .....	4
Úloha 3-11	Protisměrné reakce oboustranně druhého řádu, teplotní závislost, výpočet konstant a přeměny ..	4
Úloha 3-12	Protisměrné reakce, kinetická analýza .....	5
Úloha 3-13	Protisměrné reakce, kinetická analýza .....	5
Úloha 3-14	Protisměrné reakce, relaxační kinetika .....	5
Úloha 3-15	Protisměrné reakce, relaxační kinetika .....	5
Úloha 3-16	Protisměrné reakce, relaxační kinetika .....	6
Úloha 3-17	Protisměrné reakce, relaxační kinetika .....	6
Úloha 3-18	Protisměrné reakce, relaxační kinetika .....	6
Úloha 3-19	Rozvětvené bočné reakce prvního řádu.....	6
Úloha 3-20	Rozvětvené bočné reakce prvního řádu.....	7
Úloha 3-21	Rozvětvené bočné reakce prvního řádu.....	7
Úloha 3-22	Rozvětvené bočné reakce prvního řádu, teplotní závislost rychlostních konstant .....	7
Úloha 3-23	Rozvětvené bočné reakce prvního řádu, teplotní závislost rychlostních konstant .....	7
Úloha 3-24	Rozvětvené bočné reakce prvního řádu, teplotní závislost rychlostních konstant .....	8
Úloha 3-25	Bočné rozvětvené reakce prvního řádu .....	8
Úloha 3-26	Rozvětvené bočné reakce druhého řádu, teplotní závislost rychlostních konstant .....	8
Úloha 3-27	Rozvětvené bočné reakce, teplotní závislost rychlostních konstant .....	9
Úloha 3-28	Konkurenční bočné reakce prvního a druhého řádu.....	9
Úloha 3-29	Konkurenční bočné reakce rozdílných řádů.....	9
Úloha 3-30	Následné reakce, $k_1 \neq k_2$ .....	10
Úloha 3-31	Následné reakce, $k_1 \neq k_2$ .....	10
Úloha 3-32	Následné reakce, $k_1 \ll k_2$ .....	10
Úloha 3-33	Následné reakce, $k_1 = k_2$ .....	10

### Úloha 3-1 Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet přeměny

V systému ideálních plynů probíhá při teplotě 550,6 K protisměrná reakce oboustranně prvního řádu,  $A \rightleftharpoons B$ , jejíž standardní reakční Gibbsova energie má hodnotu  $\Delta_r G^\ominus = -1,5403 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Rychlostní konstanta přímé reakce má hodnotu  $k_+ = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Vypočítejte, kolik látky A (v procentech původně přítomné A) se přemění na látku B za jednu hodinu a 3 minuty od počátku reakce.

**Výsledek:** 45,192%

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

### Úloha 3-2 Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet času

Při teplotě 815,6 K sledujeme protisměrnou reakci oboustranně prvního řádu,  $S(g) \rightleftharpoons R(g)$ . Vypočítejte, za jak dlouho od počátku reakce bude reakční směs obsahovat 18 mol.% složky R. Při teplotě 815,6 K má standardní reakční Gibbsova energie hodnotu  $-1,779 \text{ kJ mol}^{-1}$ , rychlostní konstanta zpětné reakce je  $k_- = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

**Výsledek:** 24,16 min

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

### Úloha 3-3 Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet času

V kapalně fázi probíhá protisměrná izomerace  $A(l) \rightleftharpoons B(l)$ . Při teplotě 556 K obsahuje rovnovážná směs 20 mol.% izomeru A. Rychlostní konstanta přímé reakce má hodnotu  $k_+ = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ . Vypočítejte za jak dlouho dosáhne přeměna izomeru A na izomer B šedesáti procent rovnovážné hodnoty. Předpokládejte, že aktivitní koeficienty všech složek jsou rovny jedné.

**Výsledek:** 78 h

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

### Úloha 3-4 Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet rychlostních konstant

Při studiu kinetiky reakce  $D(g) \rightleftharpoons B(g)$  byla do reaktoru uvedena počáteční směs, která obsahovala 9 molů složky D a 1 mol dusíku (inert) v  $1 \text{ m}^3$  a po 17 min bylo analýzou zjištěno, že reakční směs v tomto okamžiku obsahovala 12 mol.% složky B. Při teplotě 632 K má standardní reakční Gibbsova energie hodnotu  $3642 \text{ J mol}^{-1}$ . Vypočítejte hodnoty rychlostních konstant přímé a zpětné reakce. Obě reakce jsou prvního řádu. Je možno předpokládat, že všechny plynné složky se chovají ideálně.

**Výsledek:**  $k_+ = 0,01 \text{ min}^{-1}$ ;  $k_- = 0,02 \text{ min}^{-1}$

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

### Úloha 3-5 Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet přeměny

Reakce  $B(l) \rightleftharpoons S(l)$  probíhá jako protisměrná reakce oboustranně prvního řádu. Při teplotě 675 K je rovnovážný stupeň přeměny  $\alpha = 2/3$ . Rychlostní konstanta přímé reakce má při této teplotě hodnotu  $k_+ = 0,0138 \text{ min}^{-1}$ . Vypočítejte, kolik látky B (v procentech původně přítomné B) se přemění na látku S za 1 hodinu a 18 minut od počátku reakce, je-li v systému na počátku přítomna pouze látka B. Jaká by byla tato hodnota, kdybyste zanedbali zpětnou reakci a pochod považovali za jednosměrný? Aktivitní koeficienty všech látek jsou rovny jedné.

**Výsledek:** 53,4 %; 65,92 %

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

### Úloha 3-6 Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet času

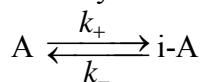
Protisměrné reakce  $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ , oboustranně prvního řádu, probíhají ve vsádkovém reaktoru při konstantní teplotě 623 K. Při této teplotě má reakční entalpie hodnotu  $\Delta_r H^\ominus = 35,556 \text{ kJ mol}^{-1}$  a reakční entropie je  $\Delta_r S^\ominus = 70,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Při stejné teplotě je známa hodnota rychlostní konstanty zpětné reakce,  $k_- = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Na počátku je reaktor naplněn směsí látky A s inertním plynem v koncentracích  $c_{A0} = 5 \text{ mol dm}^{-3}$  and  $c_{i0} = 2 \text{ mol dm}^{-3}$ . Za předpokladu ideálního chování všech plynných složek vypočítejte, jak dlouho bude trvat než bude reakční směs obsahovat 24,6 mol.% A.

**Výsledek:** 38,755 min

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

### Úloha 3-7 Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, výpočet času a přeměny

Izomerace jsou nejjednodušším typem protisměrných reakcí:



Jsou-li dány teplotní závislosti rychlostních konstant přímé a zpětné reakce

$$k_+ / \text{s}^{-1} = 2,3 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{76\,240}{RT}\right) \quad , \quad k_- / \text{s}^{-1} = 8,2 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{94\,260}{RT}\right)$$

vypočítejte při teplotě 37°C

- čas, za který se přemění 30 % původně přítomné látky A, jestliže vycházíme z roztoku čisté A o koncentraci  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ ,
- jaké přeměny bychom dosáhli za stejný čas, kdyby výchozí roztok obsahoval oba izomery v koncentracích  $0,3 \text{ mol A/dm}^3$  a  $0,1 \text{ mol i-A/dm}^3$ .
- Obě úlohy řešte pro případ, že zanedbáte zpětnou reakci a děj považujete za jednosměrný. Jakou chybu tím způsobíte?

**Výsledek:** (a)  $\tau = 115,3 \text{ s}$ ; (b)  $\alpha = 0,2671$ ; (c)  $\tau = 107,4 \text{ s}$  ,  $\alpha = 0,3$  – u jednosměrné reakce nemá přítomnost produktů v počáteční směsi vliv na výsledek

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

### Úloha 3-8 Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, teplotní závislost, výpočet přeměny

Reakce  $D \rightleftharpoons R$  probíhá ve vodném roztoku v obou směrech kinetikou prvního řádu. Při teplotě 40°C bylo v roztoku, který na počátku obsahoval  $0,2 \text{ mol D/dm}^3$ , po 20 min zjištěno v  $1 \text{ dm}^3$  0,12 molu R. Rovnováha se ustavila při koncentraci složky D,  $c_{D, \text{rov}} = 64 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Při teplotě 20°C vzrostl rovnovážný stupeň přeměny na hodnotu  $\alpha_{\text{rov}} = 0,84$ . Rychlostní konstanta zpětné reakce má při této teplotě hodnotu  $k_- = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

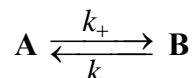
- Vypočítejte aktivační energii a předexponenciální faktor pro přímou i zpětnou reakci a dále reakční teplo uvažované reakce. Předpokládejte, že tyto veličiny jsou v daném rozmezí teplot konstantní.
- Při teplotě 30°C vypočítejte okamžité koncentrace  $c_D$  a  $c_R$  po 28 min od počátku reakce, jestliže  $5 \text{ dm}^3$  výchozí směsi obsahovalo 2 moly D a 0,5 molu R. Jaké chyby byste se dopustili ve výpočtu, kdybyste pokládali reakci za jednosměrnou?

**Výsledek:** (a)  $E_+^* = 54,763 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $A_+ = 1,655 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$   
 $E_-^* = 89,278 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $A_- = 4,456 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta_r H^\ominus = -34,515 \text{ kJ mol}^{-1}$   
(b)  $c_D = 0,1917 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_R = 0,3083 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  
jednosměrná reakce:  $c_D = 0,1445 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_R = 0,3555 \text{ mol dm}^{-3}$

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

### Úloha 3-9 Protisměrné reakce oboustranně prvního řádu, teplotní závislost, výpočet přeměny

Standardní reakční Gibbsova energie protisměrné reakce oboustranně prvního řádu,



má při teplotě 30°C hodnotu  $-1,747 \text{ kJ mol}^{-1}$ , rychlostní konstanta přímé reakce při této teplotě je  $k_+ = 0,032 \text{ min}^{-1}$ . Aktivační energie zpětné reakce a reakční entalpie mají v uvažovaném oboru teplot konstantní hodnoty,  $E_-^* = 76,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $\Delta_r H^\ominus = -31,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

- (a) Sestavte rovnice pro teplotní závislosti rychlostních konstant přímé a zpětné reakce.  
(b) Vypočítejte stupeň přeměny po 0,14 h od počátku reakce, jestliže při teplotě 62°C vycházíme (i) z čisté A, (ii) ze směsi 80 % A a 20 % B.  
(c) Je možno zanedbat zpětnou reakci a úlohu (b) řešit pro reakci jednosměrnou?

**Výsledek:** (a)  $k_+ / \text{min}^{-1} = 1,49 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{44\,500}{RT}\right)$ ,  $k_- / \text{min}^{-1} = 2,16 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{76\,200}{RT}\right)$

(b) (i)  $\alpha = 0,3678$ ; (ii)  $\alpha = 0,21503$

(c) (i), (ii)  $\alpha = 0,7656$  – předpoklad, že reakce jednosměrná není správný; okamžitý stupeň přeměny je větší než rovnovážný (i)  $\alpha_{\text{rov}} = 0,376$ ; (ii)  $\alpha_{\text{rov}} = 0,22$

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

### Úloha 3-10 Protisměrné reakce bi-monomolekulární, rychlostní konstanty, teplotní závislost

V acetonovém roztoku dochází k reakci  $A + B \rightleftharpoons D$ . Přímá reakce je druhého řádu, zpětná prvního řádu.

- (a) Při teplotě 17°C byl v roztoku, který na počátku obsahoval v  $5 \text{ dm}^3$  7,5 molu A a 5,5 molu B, po 60 minutách zjištěn stupeň přeměny klíčové složky  $\alpha = 0,3$ ; po ustavení rovnováhy bylo v  $5 \text{ dm}^3$  směsi nalezeno 2,4 molu D. Vypočítejte rychlostní konstanty přímé a zpětné reakce při 17°C.  
(b) Aktivační energie mají hodnoty  $E_+^* = 67,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_-^* = 102,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Vypočítejte, jak dlouho od počátku reakce bude při teplotě 37°C trvat, než v roztoku, který v čase  $\tau = 0$  obsahuje 2,4 mol  $\text{dm}^{-3}$  složky A, 3,6 mol  $\text{dm}^{-3}$  složky B a 0,1 mol  $\text{dm}^{-3}$  látky D, stoupne koncentrace D na hodnotu 0,7 mol  $\text{dm}^{-3}$ .

**Výsledek:** (a)  $k_+ = 5,986 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ;  $k_- = 7,887 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ; (b) 3,212 min

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

### Úloha 3-11 Protisměrné reakce oboustranně druhého řádu, teplotní závislost, výpočet konstant a přeměny

Reakce, kterou je možno schematicky zapsat jako  $A + B \rightleftharpoons D + E$ , probíhá ve vodném roztoku kinetikou druhého řádu v obou směrech. Při teplotě 23,9°C je standardní reakční Gibbsova energie pro tuto reakci  $\Delta_r G^\ominus = -2,057 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Při této teplotě a počátečních koncentracích 1,5 mol  $\text{A/dm}^3$  a 4,4 mol  $\text{B/dm}^3$  zreaguje za 5 min 60 % původně přítomné A.

- (a) Vypočítejte rychlostní konstanty přímé a zpětné reakce při teplotě 23,9°C.  
(b) Slučovací tepla jednotlivých látek mají hodnoty:

látka	A	B	D	E
$\Delta_{\text{sl}} H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	-67	-42	-72	-14

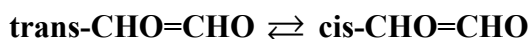
Předpokládáte-li, že  $\Delta C_p = 0$  a aktivační energie zpětné reakce má hodnotu  $E_-^* = 35 \text{ kJ mol}^{-1}$ , vypočítejte, kolik látky B zbude v reakční směsi po 5 minutách od počátku reakce, vycházíme-li ze stejných počátečních koncentrací jako v předcházejícím případě, avšak reakce probíhá při teplotě 11°C.

**Výsledek:** (a)  $k_+ = 5,033 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ;  $k_- = 2,188 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ; (b)  $c_B = 3,95 \text{ mol dm}^{-3}$

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

### Úloha 3-12 Protisměrné reakce, kinetická analýza

Rovnováha reakce



se při teplotě 521°C ustavuje při stupni přeměny  $\alpha_{\text{rov}} = 0,59$ . V tabulce je uvedena závislost stupně přeměny na čase, naměřená při této teplotě v uzavřeném reaktoru, v němž na začátku byl přítomen jen izomer trans.

Ověřte, je-li správný předpoklad, že reakce je oboustranně prvního řádu a vypočtěte hodnoty rychlostních konstanty přímé a zpětné reakce.

$\tau/\text{min}$	$\alpha$
7	0,061
9	0,080
11	0,093
13	0,114
16	0,133

**Výsledek:**  $n = 1, k_+ = 9,461 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}, k_- = 6,575 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

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

### Úloha 3-13 Protisměrné reakce, kinetická analýza

Při sledování izomerace cis-1,2-dimethylcyklopropanu na trans-izomer (reaktor na počátku obsahoval pouze cis-izomer), o níž se předpokládá, že je reakcí oboustranně prvního řádu, bylo při teplotě 435°C zjišťováno složení reagující směsi v závislosti na čase:

Pomocí těchto dat ověřte, je-li předpoklad o řádu reakce správný a vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce a rychlostní konstanty přímé i zpětné reakce.

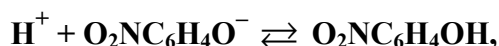
$\tau/\text{s}$	mol.% cis-izomeru
0	100
45	90,2
90	82,9
225	62,7
360	50,8
585	40,5
$\infty$	30

**Výsledek:**  $K = 7/3, k_+ = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}; k_- = 9,857 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

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

### Úloha 3-14 Protisměrné reakce, relaxační kinetika

Stanovte hodnoty rovnovážné konstanty (standardní stav  $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) a rychlostních konstant přímé a zpětné reakce pro děj



probíhající v ideálním roztoku. Při teplotě 27°C byly měřeny relaxační časy:

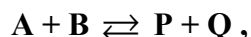
- $\varphi_1 = 1,6 \mu\text{s}$  při rovnovážných koncentracích  $(c_{\text{H}^+})_{\text{rov}} = (c_{\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}^-})_{\text{rov}} = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$
- $\varphi_2 = 3,0 \mu\text{s}$  při rovnovážných koncentracích  $(c_{\text{H}^+})_{\text{rov}} = 5,5 \cdot 10^{-6}$  a  $(c_{\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}^-})_{\text{rov}} = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

**Výsledek:**  $k_{c+} = 3,514 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}; k_{c-} = 13553,6 \text{ s}^{-1}; K = 2,593 \cdot 10^6$

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

### Úloha 3-15 Protisměrné reakce, relaxační kinetika

Jakou hodnotu relaxačního času je možno očekávat pro bi-bimolekulární reakci typu



jejíž rovnovážná konstanta pro standardní stav  $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  má hodnotu  $K = 8,1 \cdot 10^{-3}$  a rychlostní konstanta přímé reakce je  $k_{c+} = 2,43 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ? Počáteční koncentrace látek A a B jsou stejné,  $c_{\text{A}0} = c_{\text{B}0} = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ . Předpokládejte ideální chování roztoku.

**Výsledek:**  $\varphi = 6,17 \mu\text{s}$

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

### Úloha 3-16 Protisměrné reakce, relaxační kinetika

Standardní reakční Gibbsova energie pro dimerizační reakci  $2A \rightleftharpoons A_2$  má při teplotě 361 K hodnotu  $\Delta_r G^\ominus = -3,491 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Při počáteční koncentraci vodného roztoku látky A  $c_{A0} = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  byl naměřen relaxační čas  $5,2 \mu\text{s}$ . Jaký relaxační čas zjistíme při  $c_{A0} = 0,6 \text{ mol dm}^{-3}$ ? Předpokládejte, že A i  $A_2$  se ve vodném roztoku chovají ideálně. Standardní stav: složka v ideálním roztoku o koncentraci  $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

**Výsledek:**  $\varphi = 3,18 \mu\text{s}$

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 🧮 + Excel , 🧮 + Maple

### Úloha 3-17 Protisměrné reakce, relaxační kinetika

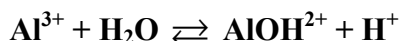
Pro rychlou reakci typu  $A + 2B \rightleftharpoons AB_2$  odvoďte vztah mezi rychlostními konstantami přímé a zpětné reakce a relaxačním časem. Při počátečních koncentracích  $c_{A0} = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_{B0} = 0,7 \text{ mol dm}^{-3}$ , byl naměřen relaxační čas  $\varphi = 2,7 \mu\text{s}$  a rovnovážná koncentrace  $AB_2$  měla hodnotu  $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ . Vypočítejte rychlostní konstanty přímé a zpětné reakce.

**Výsledek:**  $1/\varphi = k_{c+} \cdot (c_{\text{Brov}}^2 + 4 \cdot c_{\text{Arov}} \cdot c_{\text{Brov}}) + k_{c-}$ ;  
 $k_{c+} = 2,376 \cdot 10^{-7} (\text{mol dm}^{-3})^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{c-} = 1,9008 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 🧮 + Excel , 🧮 + Maple

### Úloha 3-18 Protisměrné reakce, relaxační kinetika

Kinetika hydrolyzy hliníkového iontu ve zředěných vodných roztocích,



byla při teplotě 25°C sledována relaxační metodou. Při jednom z pokusů byl naměřen relaxační čas  $\varphi = 2,44 \mu\text{s}$ . Rovnovážné koncentrace měly hodnoty:  $c_{\text{H}^+} = 5,28 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{AlOH}^{2+}} = 3,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . Pro rovnovážnou konstantu sledované reakce byl nalezen údaj (standardní stav  $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ )

$$K = \frac{c_{\text{AlOH}^{2+}} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{Al}^{3+}}} \cdot \frac{1}{c^{\text{st}}} = 3,23 \cdot 10^{-5}$$

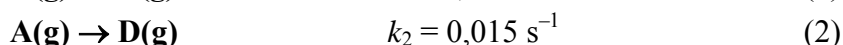
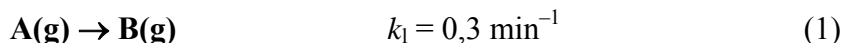
Stanovte hodnoty rychlostních konstant přímé a zpětné reakce.

**Výsledek:**  $k_{c+} = 1,116 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ ,  
 $k_{c-} = 3,456 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol s}^{-1}$

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 🧮 + Excel , 🧮 + Maple

### Úloha 3-19 Rozvětvené bočné reakce prvního řádu

V soustavě ideálních plynů probíhají při teplotě 602 K dvě bočné reakce



Na počátku reakce obsahoval reaktor čistou složku A o tlaku 200,2 kPa. Vypočítejte

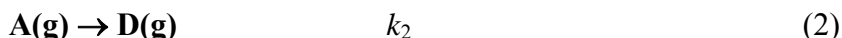
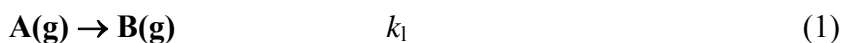
- (a) dobu, za kterou se koncentrace látky A zmenší o  $24 \text{ mol m}^{-3}$ ,  
(b) složení reagující směsi v mol.% v tomto okamžiku.

**Výsledek:** (a) 45,81 s; (b) 40 mol.% A; 15 mol.% B; 45 mol.% D

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 🧮 + Excel , 🧮 + Maple

### Úloha 3-20 Rozvětvené bočné reakce prvního řádu

Látka A se rozkládá bočnými reakcemi prvního řádu podle schématu



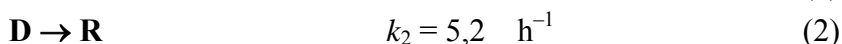
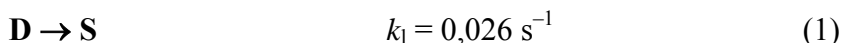
Vycházíme-li z čisté látky A, má reakční směs po 7 min od počátku reakce toto složení: 23 % A, 22 % B a 55 % C. Vypočítejte hodnoty rychlostních konstant  $k_1$  a  $k_2$ .

**Výsledek:**  $k_{c1} = 0,06 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{c2} = 0,15 \text{ min}^{-1}$

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

### Úloha 3-21 Rozvětvené bočné reakce prvního řádu

V reaktoru probíhá rozklad látky D:



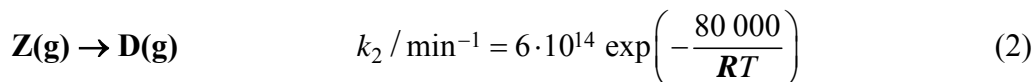
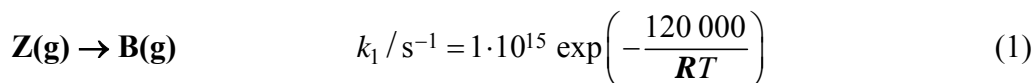
Na počátku byla v reaktoru přítomna pouze látka D. Po jisté době od počátku reakce obsahovala reakční směs 22 mol.% složky D. Jaký byl v tomto okamžiku obsah produktů S a R (v mol.%) v reakční směsi?

**Výsledek:** (a) 4,105 mol.% R; 73,895 mol.% S

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

### Úloha 3-22 Rozvětvené bočné reakce prvního řádu, teplotní závislost rychlostních konstant

Rozklad látky Z probíhá dvěma bočnými reakcemi prvního řádu,



Při jaké teplotě se budou produkty B a D tvořit stejnou rychlostí?

**Výsledek:**  $T = 1044,7 \text{ K}$

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

### Úloha 3-23 Rozvětvené bočné reakce prvního řádu, teplotní závislost rychlostních konstant

Rozklad jisté látky lze zapsat pomocí bočných reakcí:



Je-li poměr  $k_1/k_2$  při teplotě 10°C roven 10 a při teplotě 40°C má hodnotu 0,1, rozhodněte, která reakce má vyšší aktivační energii. Jaký je rozdíl aktivačních energií uvedených bočných reakcí?

**Výsledek:**  $E_2^* > E_1^*$ ;  $E_2^* - E_1^* = 113,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

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

### Úloha 3-24 Rozvětvené bočné reakce prvního řádu, teplotní závislost rychlostních konstant

Látka B se rozkládá dvěma bočnými jednosměrnými reakcemi na produkty R a S:



Při teplotě 500 K má rychlostní konstanta reakce (1) hodnotu  $k_1 = 0,02 \text{ s}^{-1}$  a rychlostní konstanta reakce (2) hodnotu  $k_2 = 2,16 \text{ min}^{-1}$ . Zvýšíme-li teplotu o  $10^\circ$ , vzroste hodnota  $k_1$  na trojnásobek, hodnota  $k_2$  se zdvojnásobí.

- (a) Vypočítejte složení konečné směsi (v mol.%), kterou dostaneme, budeme-li rozklad látky B provádět při teplotě 500 K dostatečně dlouhou dobu, takže veškerá původně přítomná složka B zreaguje.  
(b) Jak by se změnil výtěžek složky S, kdybychom se dopustili v nastavení teploty chyby a reakci prováděli při 510 K místo při 500 K?

**Výsledek:** (a) 64,27 mol.% S; 35,73 mol.% R; (b) 54,55 mol.% S – výtěžek S stoupne

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

### Úloha 3-25 Bočné rozvětvené reakce prvního řádu

Rychlostní konstanta  $k_{cF1}$  ve schématu bočných reakcí



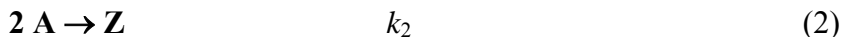
má hodnotu  $k_{cF1} = 0,264 \text{ min}^{-1}$ . Na počátku obsahuje reaktor pouze výchozí látku R. Po dostatečně dlouhé době, kdy zreaguje veškerá látka R, obsahuje reakční směs 7 mol.% A. Stanovte:

- (a) hodnotu rychlostní konstanty  $k_{c2A}$ ,  
(b) kolik procent R zbude v reakční směsi po 5 minutách od počátku reakce.

**Výsledek:**  $k_{cA2} = 0,0361 \text{ min}^{-1}$ ; 26,1 mol.%

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

### Úloha 3-26 Rozvětvené bočné reakce druhého řádu, teplotní závislost rychlostních konstant



jsou teplotní závislosti rychlostních konstant vyjádřeny rovnicemi:

$$k_1 / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 1 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{7600}{T}\right) \quad \text{a} \quad k_2 / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 3,5 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{9820}{T}\right)$$

Obsahuje-li 2,5 dm<sup>3</sup> roztoku na počátku 0,5 mol A a 0,05 mol Y,

- (a) vypočítejte, jaké bude složení směsi A, R, Y, a Z (v mol.%) při teplotě 39°C po 20 min od počátku reakce,  
(b) odvoďte vztah pro závislost poměru okamžitých koncentrací látek R a Z ( $c_R/c_Z$ ) na teplotě. Chceme-li získat větší množství Z, je výhodnější provádět reakci při 20°C nebo při 50°C?

**Výsledek:** (a) 68,49 mol.% A; 12,51 mol.% Z; 4,39 mol.% R; 14,61 mol.% Y;

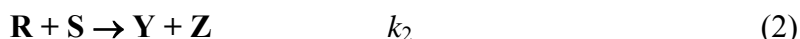
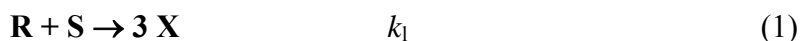
(b)  $\frac{c_R}{c_Z} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{2}{7} \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{2200}{T}\right)$ , při 20°C  $\frac{c_R}{c_Z} = 0,556$ ; při 50°C  $\frac{c_R}{c_Z} = 0,275$   
– vyšší teploty jsou výhodnější pro vznik Z

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



### Úloha 3-27 Rozvětvené bočné reakce, teplotní závislost rychlostních konstant

Dvě reakce druhého řádu,



probíhají ve vsádkovém reaktoru o objemu 5 dm<sup>3</sup>, který na počátku obsahuje 0,15 mol R a 0,3 mol S. Rychlostní konstanty mají při teplotě 26°C tyto hodnoty:

$$k_1 = 1,116 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}, k_2 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Při zvýšení teploty o 10°C se rychlost reakce (1) zvýší na trojnásobek, rychlost druhé reakce je dvojnásobná.

(a) Při teplotě 26°C vypočítejte (i) poměr koncentrací produktů X a Z v reakční směsi, (ii) složení reakční směsi (v mol.%) po 5 minutách od počátku reakce.

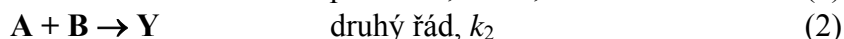
(b) Jaký bude poměr koncentrací produktů X a Z, bude-li reakce se stejnými počátečními koncentracemi probíhat při teplotě 46°C?

**Výsledek:** (a) (i)  $c_X/c_Z = 9,3^\circ$ ; (ii) 10,56 mol.% R; 51,34 mol.% S; 23,12 mol.% S; 2,49 mol.% S; 2,49 mol.% Z, (b)  $c_X/c_Z = 13,95$

**Řešení:**  + kalkulačka,  + Excel,  + Maple

### Úloha 3-28 Konkurenční bočné reakce prvního a druhého řádu

V reaktoru o konstantním objemu probíhají dvě konkurenční bočné reakce



Na počátku byla v reaktoru přítomna látka A v koncentraci 0,55 mol dm<sup>-3</sup> a látka B v koncentraci 0,4 mol dm<sup>-3</sup>. V okamžiku, kdy koncentrace látky A poklesla na hodnotu 0,3 mol dm<sup>-3</sup>, bylo v reakční směsi zjištěno 0,15 mol dm<sup>-3</sup> produktu Y. Vypočítejte hodnotu rychlostní konstanty  $k_2$ .

**Výsledek:**  $k_2 = 0,329 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

**Řešení:**  + kalkulačka,  + Excel,  + Maple

### Úloha 3-29 Konkurenční bočné reakce rozdílných řádů

Do reaktoru o konstantním objemu 2,5 dm<sup>3</sup> bylo uvedeno 1,25 mol látky D, 0,5 mol látky B a 0,025 mol látky S. V systému probíhají reakce



kde  $k_1 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a  $k_2 = 0,054 \text{ min}^{-1}$ . Reakce (1) je prvního řádu vzhledem k B i vzhledem k D. Po určité době bylo v reakční směsi zjištěno 1,075 mol látky D. Vypočítejte složení reakční směsi (v mol.%) v tomto okamžiku.

**Výsledek:** 60,734 mol.% D; 8,757 mol.% B; 20,904 mol.% S; 9,605 mol.% R

**Řešení:**  + kalkulačka,  + Excel,  + Maple

### Úloha 3-30 Následné reakce, $k_1 \neq k_2$

Látka S se rozkládá následnými reakcemi:



s rychlostními konstantami  $k_1 = 0,03 \text{ s}^{-1}$  a  $k_2 = 2,4 \text{ min}^{-1}$ . Vycházíme-li z roztoku, který obsahuje všechny složky a to v koncentracích  $c_{S0} = 1,2 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_{R0} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  a  $c_{T0} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,

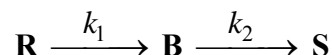
- (a) vypočítejte složení reakční směsi v mol.% po 30 s od počátku reakce,  
(b) zjistěte, zda koncentrace meziproductu R v tomto okamžiku stoupá nebo klesá.

**Výsledek:** (a) 34,85 mol.% S; 29,25 mol.% R; 35,90 mol.% T;  
(b)  $dc_R/d\tau = -0,001742 < 0$ , koncentrace B klesá, je za maximem

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

### Úloha 3-31 Následné reakce, $k_1 \neq k_2$

V roztoku, který na počátku obsahoval  $0,32 \text{ mol dm}^{-3}$  látky R, probíhají následné reakce prvního řádu podle schématu



kde  $k_1 = 0,78 \text{ min}^{-1}$  a  $k_2 = 0,002 \text{ s}^{-1}$ .

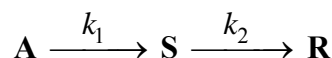
- (a) Vypočítejte koncentraci jednotlivých složek po 2 minutách od počátku reakce.  
(b) Za jak dlouho od tohoto okamžiku bude dosaženo maximální koncentrace meziproductu B?

**Výsledek:** (a)  $c_R = 0,0672 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $c_B = 0,218 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $c_S = 0,0348 \text{ mol dm}^{-3}$  ,  
(b) maxima bude dosaženo za 50,2 s]

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

### Úloha 3-32 Následné reakce, $k_1 \ll k_2$

V roztoku, který na počátku obsahoval látky A a R v koncentracích  $c_{A0} = 0,6 \text{ mol dm}^{-3}$  a  $c_{R0} = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  probíhají při teplotě  $75^\circ\text{C}$  následné reakce



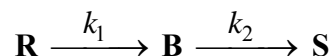
Rychlostní konstanty mají hodnoty  $k_1 = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  a  $k_2 = 0,5 \text{ s}^{-1}$ . Vypočítejte koncentrace všech složek a složení reakční směsi v mol.% po 2 hodinách od počátku reakce.

**Výsledek:**  $c_A = 0,5914 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $c_S = 2,37 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $c_R = 0,2086 \text{ mol dm}^{-3}$  ;  
73,925 mol.% A;  $2,957 \cdot 10^{-4} \text{ mol.% S}$ ; 26,07 mol.% R

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

### Úloha 3-33 Následné reakce, $k_1 = k_2$

Rozklad sloučeniny R probíhá ve vodném roztoku podle schématu



Při  $60^\circ\text{C}$  mají rychlostní konstanty tyto hodnoty:  $k_1 = 0,006 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,36 \text{ min}^{-1}$ .  $100 \text{ cm}^3$  roztoku obsahuje na počátku 3,92 g látky R ( $M = 196 \text{ g mol}^{-1}$ ) a 0,005 mol meziproductu B.

- (a) Jak dlouho je vhodné provádět reakci, abychom dosáhli maximálního výtěžku látky B? Vypočítejte, kolik gramů B ( $M = 87 \text{ g mol}^{-1}$ ) můžeme tímto způsobem získat.  
(b) Jaká je koncentrace látky S v tomto okamžiku?

**Výsledek:** (a)  $\tau = 125 \text{ s}$ ;  $m_B = 0,822 \text{ g}$ ; (b)  $c_S = 0,061 \text{ mol dm}^{-3}$

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