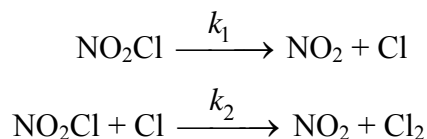


4. MECHANISMY A TEORIE CHEMICKÉ KINETIKY

Úloha 4-1	Řešení reakčních schémat	2
Úloha 4-2	Řešení reakčních schémat	2
Úloha 4-3	Řešení reakčních schémat	2
Úloha 4-4	Řešení reakčních schémat	3
Úloha 4-5	Řešení reakčních schémat	3
Úloha 4-6	Řešení reakčních schémat	3
Úloha 4-7	Řešení reakčních schémat	4
Úloha 4-8	Řešení reakčních schémat	4
Úloha 4-9	Řešení reakčních schémat	4
Úloha 4-10	Řešení reakčních schémat	5
Úloha 4-11	Řešení reakčních schémat	5
Úloha 4-12	Řešení reakčních schémat	5
Úloha 4-13	Řešení reakčních schémat	6
Úloha 4-14	Řešení reakčních schémat	6
Úloha 4-15	Řešení reakčních schémat	7
Úloha 4-16	Řešení reakčních schémat	7
Úloha 4-17	Řešení reakčních schémat	8
Úloha 4-18	Řešení reakčních schémat	8
Úloha 4-19	Řešení reakčních schémat	8
Úloha 4-20	Řešení reakčních schémat	9
Úloha 4-21	Rychlostní konstanta ze srážkové teorie	9
Úloha 4-22	Aktivační energie, předexponenciální a sterický faktor srážkové teorie	10
Úloha 4-23	Rychlostní konstanta z teorie aktivovaného komplexu	10
Úloha 4-24	Rychlostní konstanta z teorie aktivovaného komplexu	10
Úloha 4-25	Rychlostní konstanta z teorie aktivovaného komplexu	10
Úloha 4-26	Teorie aktivovaného komplexu – výpočet aktivačních parametrů	10
Úloha 4-27	Rychlostní konstanta z teorie aktivovaného komplexu	11
Úloha 4-28	Výpočet aktivačních parametrů	11
Úloha 4-29	Teplotní závislost aktivačních parametrů	11
Úloha 4-30	Aktivační parametry z experimentální rychlostní konstanty	12

Úloha 4-1 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:



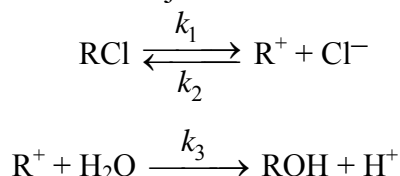
Předpokládejte, že atomární chlor je natolik reaktivní, že jej nelze ve směsi dokázat. Ukažte, že navržený mechanismus vyhovuje experimentálně stanovenému řádu reakce.

Výsledek: $-\frac{dc_{\text{NO}_2\text{Cl}}}{d\tau} = 2 k_1 \cdot c_{\text{NO}_2\text{Cl}}$

Řešení: 🧠

Úloha 4-2 Řešení reakčních schémat

Hydrolyza 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 hydrolyzy nepřímo úměrná koncentraci chloridových iontů.

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

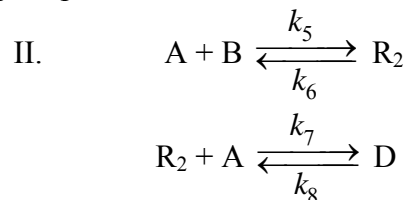
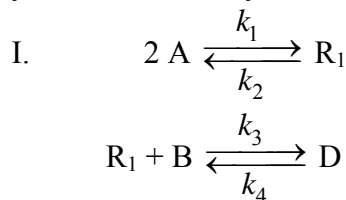
Řešení: 🧠

Úloha 4-3 Řešení reakčních schémat

Byla studována kinetika reakce $2 \text{A} + \text{B} = \text{D}$. Výsledná kinetická rovnice, která dobře vyhovovala experimentálním datům v širokém rozmezí koncentrací (mol dm^{-3}), měla tvar

$$r / (\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}) = \frac{dc_{\text{D}}}{d\tau} = \frac{0,72 \cdot c_{\text{A}}^2 \cdot c_{\text{B}}}{1 + 2 c_{\text{A}}}$$

Určete, který ze dvou navržených mechanismů vyhovuje experimentálním datům:

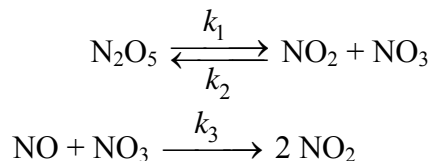


Výsledek: Mechanismus II pro $\frac{k_7 \cdot k_5}{k_6} \cdot c_{\text{A}}^2 \cdot c_{\text{B}} \gg k_8 \cdot c_{\text{D}}$: $\frac{dc_{\text{D}}}{d\tau} = \frac{\frac{k_7 \cdot k_5}{k_6} \cdot c_{\text{A}}^2 \cdot c_{\text{B}}}{1 + \frac{k_7}{k_6} \cdot c_{\text{A}}} = \frac{0,72 \cdot c_{\text{A}}^2 \cdot c_{\text{B}}}{1 + 2 c_{\text{A}}}$

Řešení: 🧠

Úloha 4-4 Řešení reakčních schémat

Pro reakci $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO} = 3 \text{NO}_2$ byl navržen tento mechanismus:



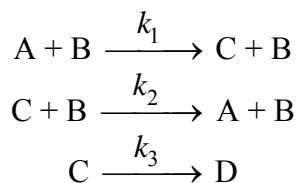
Experimentálně bylo zjištěno, že rychlost zániku N_2O_5 nezávisí na koncentraci NO . Ukažte, za jakých předpokladů lze navržený mechanismus uvést do souladu s experimentálně zjištěnou skutečností.

Výsledek: $-\frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_5}}{d\tau} = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot c_{\text{N}_2\text{O}_5} \cdot c_{\text{NO}}}{k_2 \cdot c_{\text{NO}_2} + k_3 \cdot c_{\text{NO}}}$, pro $k_2 \cdot c_{\text{NO}_2} \ll k_3 \cdot c_{\text{NO}}$: $-\frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_5}}{d\tau} = k_1 \cdot c_{\text{N}_2\text{O}_5}$

Řešení: 🧠

Úloha 4-5 Řešení reakčních schémat

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 změní odvozená kinetická rovnice, předpokládáme-li., že rychlost druhé z elementárních reakcí je podstatně vyšší než rychlost třetí reakce?

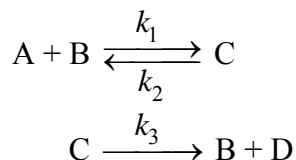
Výsledek: (a) $\frac{dc_{\text{D}}}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot c_{\text{A}} \cdot c_{\text{B}}}{k_3 + k_2 \cdot c_{\text{B}}}$

(b) $k_2 \cdot c_{\text{B}} \gg k_3$: $\frac{dc_{\text{D}}}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \cdot c_{\text{A}}$

Řešení: 🧠

Úloha 4-6 Řešení reakčních schémat

Reakce probíhá následujícím mechanismem:



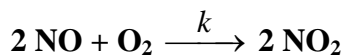
kde C je velmi reaktivní meziprodukt. Ověřte metodou stacionárních koncentrací, že celkový řád reakce je roven dvěma.

Výsledek: $\frac{dc_{\text{D}}}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_3 + k_2} \cdot c_{\text{A}} \cdot c_{\text{B}}$ – druhý řád

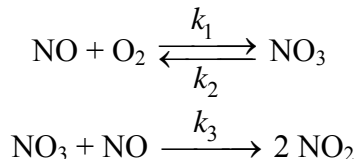
Řešení: 🧠

Úloha 4-7 Řešení reakčních schémat

Experimentálně bylo zjištěno, že reakce



je třetího řádu. Reakce probíhá ve dvou stupních. V prvním kroku vzniká vratnou reakcí NO_3 , ve druhém reagují NO_3 a NO :



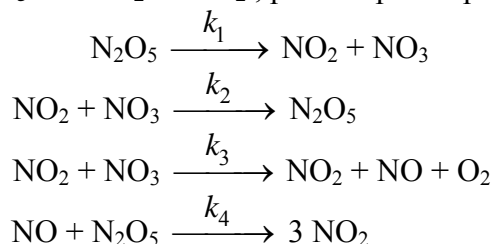
Předpokládejte, že rychle se ustavující rovnováhou reakce NO s kyslíkem vzniká jen velmi nízká koncentrace NO_3 a rychlost určujícím krokem je pomalá bimolekulární reakce. Odvodte celkovou kinetickou rovnici.

Výsledek: $r = -\frac{dc_{\text{NO}}}{2 d\tau} = \frac{dc_{\text{O}_2}}{(-1) d\tau} = \frac{dc_{\text{NO}_2}}{2 d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}}{k_2 + k_3 \cdot c_{\text{NO}}}$

Řešení: 

Úloha 4-8 Řešení reakčních schémat

Rozklad oxidu dusičného, $\text{N}_2\text{O}_5 = 2 \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$, probíhá pravděpodobně podle schématu



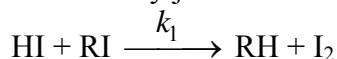
Nestálými meziproducty jsou v tomto schématu NO a NO_3 . Sestavte rychlostní rovnici úhrnného pochodu.

Výsledek: $-\frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_5}}{d\tau} = \frac{2 k_1 \cdot k_3}{(k_2 + k_3)} \cdot c_{\text{N}_2\text{O}_5}$

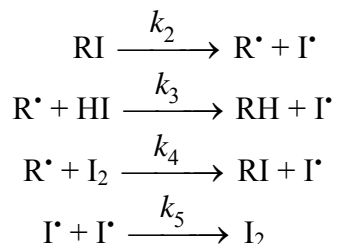
Řešení: 

Úloha 4-9 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:



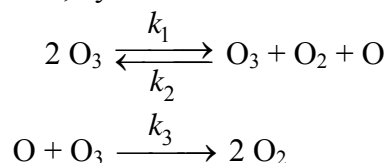
kde R^\bullet a I^\bullet jsou nestálé meziprodukty. Odvodte vztah pro rychlost tvorby uhlovodíku RH.

Výsledek:
$$\frac{dc_{RH}}{d\tau} = \left(k_1 + \frac{k_2 \cdot k_3}{k_3 \cdot c_{HI} + k_4 \cdot c_{I_2}} \right) \cdot c_{HI} \cdot c_{RI}$$

Řešení: 

Úloha 4-10 Řešení reakčních schémat

Pro homogenní rozklad ozonu, $2 O_3 = 3 O_2$, byl navržen mechanismus



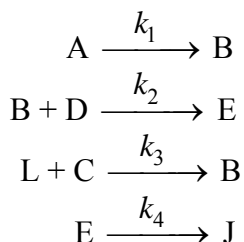
Pomocí teorie nestálých meziproduktů odvodte vztah pro rychlost rozkladu ozonu.

Výsledek:
$$-\frac{dc_{O_3}}{d\tau} = 2 \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot c_{O_3}^2}{k_2 \cdot c_{O_2} + k_3}$$

Řešení: 

Úloha 4-11 Řešení reakčních schémat

Sestavte rovnici, popisující rychlost přírůstku koncentrace látky J s časem pro následující schéma:



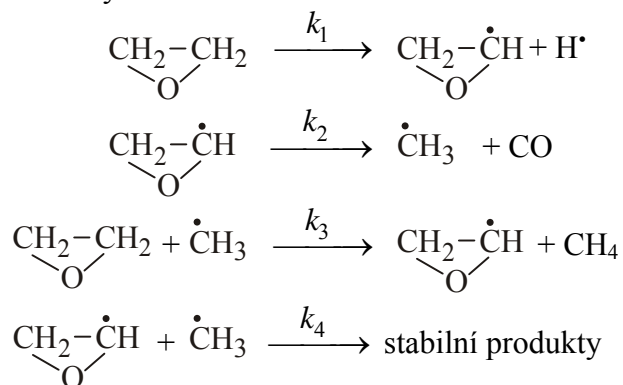
kde B a E jsou nestálé meziprodukty.

Výsledek:
$$\frac{dc_J}{d\tau} = k_1 \cdot c_A + k_3 \cdot c_L \cdot c_C$$

Řešení: 

Úloha 4-12 Řešení reakčních schémat

Pro tepelný rozklad ethylenoxidu byl navržen tento mechanismus:



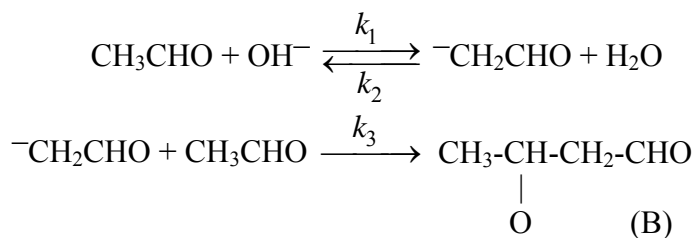
První a poslední děj jsou daleko rychlejší než ostatní. Předpokládejte ustálený stav pro koncentraci radikálů a odvodte rovnici, vyjadřující rychlost úbytku ethylenoxidu. Jaký je celkový řád reakce?

Výsledek: $-\frac{dc_E}{d\tau} = \left(\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{2 \cdot k_4} \right)^{1/2} \cdot c_E$

Řešení: 🧠

Úloha 4-13 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 schéma vyhovuje experimentálně stanovenému tvaru rychlostní rovnice:

$$r = \frac{dc_B}{d\tau} = k_c \cdot c_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot c_{\text{OH}^-}$$

Výsledek: pro $k_2 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \ll k_3 \cdot c_A$: $\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 \cdot c_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot c_{\text{OH}^-}$

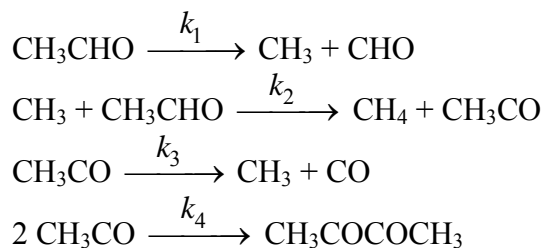
Řešení: 🧠

Úloha 4-14 Řešení reakčních schémat

Kinetika pyrolytického rozkladu acetaldehydu na oxid uhelnatý a methan



může být popsána také mechanismem



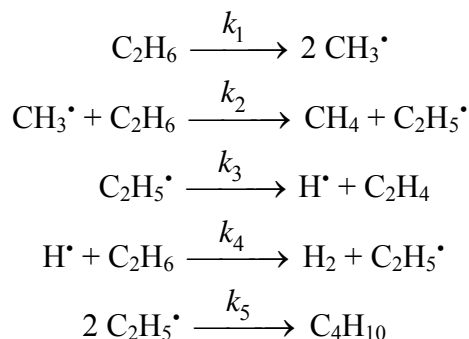
který se od mechanismu, popsaném v řešeném příkladu 4-4, liší terminační reakcí. První z reakcí je iniciační a je ve srovnání s druhou a třetí reakcí (propagace) velmi pomalá. Vytvořením methylového radikálu se umožní zahájení propagace. Propagačními reakcemi se koncentrace radikálů v systému nemění. V ustáleném stavu pak tedy musí být rychlost vzniku radikálů iniciační stejná jako jejich rychlost zániku terminací (čtvrtá reakce). Koncentrace radikálů v průběhu reakce lze považovat za velmi nízké a konstantní. Ukažte, k jakému reakčnímu řádu vede tento mechanismus.

Výsledek: $-\frac{dc_A}{d\tau} = +\frac{dc_{\text{CH}_4}}{d\tau} = +\frac{dc_{\text{CO}}}{d\tau} = k_3 \cdot \left(\frac{k_1 \cdot c_A}{k_4} \right)^{1/2} \Rightarrow n = 0,5$

Řešení: 🧠

Úloha 4-15 Řešení reakčních schémat

Pro pyrolýzu ethanu na ethylen, $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ byl navržen následující mechanismus:



O první reakci bylo zjištěno, že je druhého řádu. Ostatní reakce probíhají v souladu se stechiometrickými rovnicemi. Navrhněte rychlostní rovnici pro úbytek ethanu s časem a určete řád reakce, který vyplývá z navrženého mechanismu. O koncentraci radikálů předpokládejte, že je velmi nízká a konstantní.

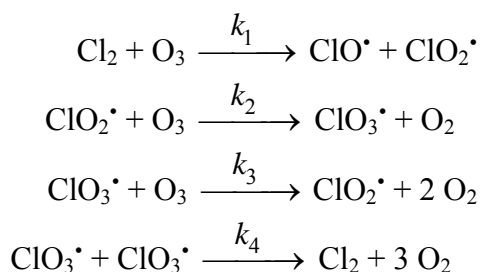
Výsledek: $-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{d\tau} = 3 k_1 \cdot [\text{C}_2\text{H}_6]^2 + k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [\text{C}_2\text{H}_6], \frac{d[\text{CH}_4]}{d\tau} = 2 k_1 \cdot [\text{C}_2\text{H}_6]^2$

$$\frac{d[\text{H}_2]}{d\tau} = k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [\text{C}_2\text{H}_6]$$
$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{d\tau} = k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [\text{C}_2\text{H}_6]$$

Řešení: 

Úloha 4-16 Řešení reakčních schémat

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



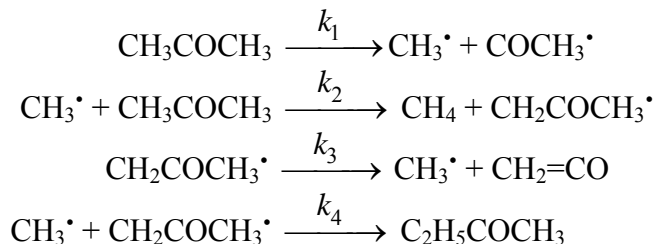
Radikál ClO^\bullet se rozkládá na prvky, aniž vyvolá řetězovou reakci. Odvodte kinetickou rovnici, popisující úbytek ozonu s časem, kterou je tento mechanismus popsán. Předpokládejte, že rychlost iniciační reakce je malá ve srovnání s rychlostmi ostatních reakcí.

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

Řešení: 

Úloha 4-17 Řešení reakčních schémat

Tepelný rozklad acetonu (A) na metan a keten je reakcí prvního řádu, pro jejíž mechanismus bylo navrženo schéma:



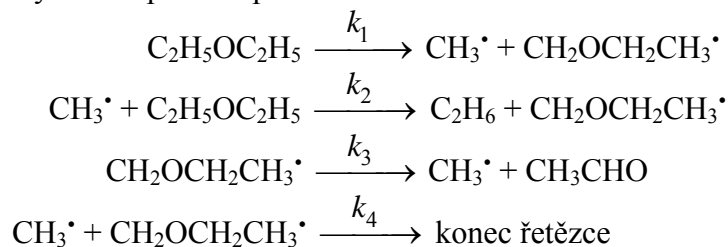
Dokažte, že tento mechanismus vyhovuje experimentálně stanovenému prvnímu řádu reakce.

Výsledek: $-\frac{dc_A}{d\tau} = \left[k_1 + k_2 \cdot \frac{k_1 \pm (k_1^2 + 8 k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 / k_4)^{1/2}}{4 k_2} \right] = \text{konst} \cdot c_A$

Řešení: 

Úloha 4-18 Řešení reakčních schémat

Tepelný rozklad diethyletheru probíhá podle tohoto mechanismu:



První krok je mnohem pomalejší než ostatní.

(a) Odvoďte vztah pro celkovou rychlost zániku diethyletheru.

(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 tepelného rozkladu diethyletheru.

Výsledek: (a) $-\frac{dc_E}{d\tau} = \left(\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4} \right)^{1/2} \cdot c_E$; (b) $E^* = \frac{1}{2}(E_1^* + E_2^* + E_3^* - E_4^*)$

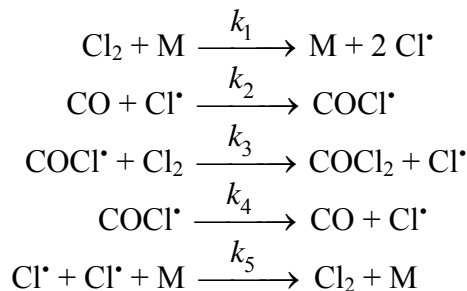
Řešení: 

Úloha 4-19 Řešení reakčních schémat

Tvorba fosgenu, $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$, probíhá řetězovým mechanismem. Bylo stanoveno, že její rychlost lze přibližně vyjádřit rovnicí

$$r = \frac{dc_{\text{COCl}_2}}{d\tau} = k_c \cdot c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{Cl}_2}^{3/2}$$

Pro reakci byl navržen tento mechanismus:



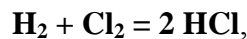
Látka M je libovolná částice, která při srážce poskytuje dostatečné množství energie pro disociaci molekuly chloru. Předpokládejte, že rychlost čtvrté reakce je podstatně vyšší než rychlost třetí reakce. Ověřte, zda navržený mechanismus je konzistentní s experimentálně navrženou rychlostní rovnicí. Vyjádřete zdánlivou aktivační energii pomocí aktivačních energií elementárních reakcí.

Výsledek: pro $k_4 \gg k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2}$:
$$\frac{dc_{\text{COCl}_2}}{d\tau} = \frac{k_2 \cdot k_3}{k_4} \cdot \left(\frac{2k_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{Cl}_2}^{3/2}$$

Řešení: 

Úloha 4-20 Řešení reakčních schémat

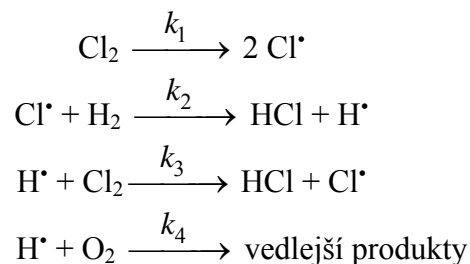
Pro vysvětlení termické syntézy chlorovodíku,



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:

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

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. Vyjádřete konstantu k_{cHCl} v rychlostní rovnici pomocí rychlostních konstant jednotlivých stupňů a ukažte, že navržený mechanismus vysvětluje záporný řád reakce vzhledem ke kyslíku.

Výsledek: $r_{\text{HCl}} = \frac{dc_{\text{HCl}}}{d\tau} = \frac{4k_1 \cdot k_3}{k_4} \cdot \frac{c_{\text{Cl}_2}}{c_{\text{O}_2}}$; $k_{\text{cHCl}} = \frac{4k_1 \cdot k_3}{k_4}$

Řešení: 

Úloha 4-21 Rychlostní konstanta ze srážkové teorie

Rozklad jodovodíku probíhá jako homogenní reakce druhého řádu podle stechiometrické rovnice



Bylo zjištěno, že v teplotním rozmezí 556 až 781 K má aktivační energie této reakce hodnotu 186,6 kJ mol⁻¹. Z tohoto experimentálního údaje a hodnoty kolizního průměru $\sigma = 0,35$ nm pro molekulu jodovodíku vypočítejte na základě jednoduché srážkové teorie hodnotu rychlostní konstanty při teplotě 629 K a porovnejte s experimentální hodnotou $k_c = 3,02 \cdot 10^{-5}$ dm³ mol⁻¹ s⁻¹

Výsledek: $k_{c, \text{teorie}} = 3,371 \cdot 10^{-5}$ dm³ mol⁻¹ s⁻¹; $100 (k_{c, \text{teorie}} - k_{c, \text{exp}}) / k_{c, \text{exp}} = 11,6 \%$

Řešení:  + kalkulačka,  + Excel,  + Maple

Úloha 4-22 Aktivační energie, předexponenciální a sterický faktor srážkové teorie

Pro reakci mezi atomárním vodíkem a acetylenem jsou dány hodnoty rychlostních konstant:

T / K	277,5	372,3
$k_c / (\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$2,19 \cdot 10^{-14}$	$4,74 \cdot 10^{-14}$

Vypočítejte aktivační energii E_a , odvoďte vztah pro teplotní závislost předexponenciálního faktoru a sterického faktoru. Střední srážkový průměr reagujících molekul je 0,272 nm.

Výsledek: $E_a = 6996 \text{ J mol}^{-1}$
 $A_{\text{teor}} / (\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 2,06693 \cdot 10^7 \cdot T^{1/2}$; $P = 13237 \cdot T^{-1/2}$

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

Úloha 4-23 Rychlostní konstanta z teorie aktivovaného komplexu

Rozklad tetramethylsilanu v plynné fázi probíhá jako reakce prvního řádu, pro kterou udává literatura hodnoty aktivační energie $E_V^* = 330 \text{ kJ mol}^{-1}$ a aktivační entropie $\Delta S^\ddagger = 10,5 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}$, obojí při 950 K. Pomocí teorie aktivovaného komplexu vypočítejte hodnotu rychlostní konstanty. Jaké chyby (v %) byste se dopustili, kdybyste předpokládali, že aktivační entropie má nulovou hodnotu?

Výsledek: $k = 1,361 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; -71,7 %

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

Úloha 4-24 Rychlostní konstanta z teorie aktivovaného komplexu

Vypočítejte rychlostní konstantu rozkladu dimethyletheru v ideální plynné fázi (reakce prvního řádu) při 777 K. Znáte hodnotu experimentální aktivační energie, $E_V^* = 245 \text{ kJ mol}^{-1}$ a hodnotu aktivační entropie, $\Delta S^\ddagger = 1,05 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}$.

Výsledek: $k = 1,688 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

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

Úloha 4-25 Rychlostní konstanta z teorie aktivovaného komplexu

Rozklad methylazidu (CH_3N_3) probíhá jako reakce prvního řádu, pro kterou literatura udává hodnotu aktivační energie $E_V^* = 182 \text{ kJ mol}^{-1}$ a aktivační entropie $\Delta S^\ddagger = 34 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}$ při 500 K pro standardní stav $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Vypočítejte rychlostní konstantu pro rovnici vyjadřující závislost reakční rychlosti v $\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ na parciálním tlaku methylazidu v Pa. Předpokládejte ideální chování plynné fáze.

Výsledek: $k = 3,94 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$

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

Úloha 4-26 Teorie aktivovaného komplexu – výpočet aktivačních parametrů

Pro kinetiku syntézy kyseliny jodovodíkové v plynné fázi jsou výsledky vyjádřeny vztahem

$$k_c / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 2 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{167360}{RT}\right)$$

v němž je aktivační energie uvedena v J/mol. Za předpokladu ideálního chování vypočítejte hodnoty aktivačních parametrů ΔU^\ddagger , ΔH^\ddagger a ΔS^\ddagger při teplotě 1100 K pro standardní stav: $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Výsledek: $\Delta U^\ddagger = 158,2 \text{ kJ} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 149,07 \text{ kJ} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -56,046 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}$

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

Úloha 4-27 Rychlostní konstanta z teorie aktivovaného komplexu

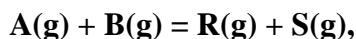
Pro rozklad azomethanu (reakce prvního řádu) při teplotě 605 K je známa experimentální hodnota aktivační energie, $E_V^* = 251 \text{ kJ mol}^{-1}$ a hodnota aktivační entropie, $\Delta S^\ddagger = 45 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}$ pro standardní stav $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Vypočítejte rychlostní konstantu pro rovnici, v níž je reakční rychlost v $\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ vyjádřena jako funkce parciálních tlaků v Pa. Předpokládejte ideální chování.

Výsledek: $k = 3,253 \cdot 10^{-10} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Řešení: 📱 + kalkulačka , 📱 + Excel , 📱 + Maple

Úloha 4-28 Výpočet aktivačních parametrů

Kinetické a termodynamické chování ideálního plynného systému v němž za konstantního tlaku probíhá vratná reakce typu



je vyjádřeno následujícími daty:

$$k'_{p+}(230^\circ\text{C}) = 6,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

a

$$k'_{p+}(260^\circ\text{C}) = 2,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1},$$

standardní reakční entalpie a entropie jsou v uvažovaném teplotním intervalu konstantní a mají hodnoty $\Delta_r H^\ominus = 35,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $\Delta_r S^\ominus = -9,02 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Standardní stav: čistá složka ve stavu ideálního plynu při tlaku 101,325 kPa.

(b) Odvoďte rovnice pro teplotní závislosti rychlostních konstant přímé i zpětné reakce.

(a) Vypočítejte aktivační parametry ΔH^\ddagger a ΔS^\ddagger pro přímou a zpětnou reakci při teplotě 245°C (předpokládejte, že E^* a ΔS^\ddagger v uvedeném rozmezí teplot nezávisí na teplotě).

Výsledek: (a) $\Delta H^\ddagger_+ = 92,948 \text{ kJ (mol X}^\ddagger)^{-1}$; $\Delta S^\ddagger_+ = 20,328 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}$;

$$\Delta H^\ddagger_- = 57,848 \text{ kJ (mol X}^\ddagger)^{-1}; \Delta S^\ddagger_- = 29,348 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}$$

$$(b) k_{p+}/(\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 2,108 \cdot 10^6 \cdot \exp(-12216/T);$$

$$k_{p-}/(\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 6,237 \cdot 10^6 \cdot \exp(-7994/T)$$

Řešení: 📱 + kalkulačka , 📱 + Excel , 📱 + Maple

Úloha 4-29 Teplotní závislost aktivačních parametrů

Aktivační parametry prakticky jednosměrné dimerizační reakce $2 \mathbf{A(g) = B(g)}$ mají při teplotě 593 K tyto hodnoty:

$$\Delta H^\ddagger = 154 \text{ kJ (mol X}^\ddagger)^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -106 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}$$

a

$$\Delta C_p^\ddagger / (\text{J K}^{-1} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}) = -22 + 0,0011 \cdot T$$

Vypočítejte hodnoty aktivační entalpie a aktivační entropie při teplotě 1000 K pro standardní stav čistá plynná složka ve stavu ideálního plynu za teploty soustavy a standardního tlaku $p^{\text{st}} = 101,3 \text{ kPa}$ a při stejné teplotě hodnotu rychlostní konstanty pro závislost reakční rychlosti vyjádřené přírůstkem koncentrace B v mol dm^{-3} za sekundu na parciálním tlaku A v Pa,

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k'_p \cdot p_A^2$$

Výsledek: $\Delta H^\ddagger = 145,403 \text{ kJ (mol X}^\ddagger)^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -117,06 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}$; $k'_p = 4,827 \cdot 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}$]

Řešení: 📱 + kalkulačka , 📱 + Excel , 📱 + Maple

Úloha 4-30 Aktivační parametry z experimentální rychlostní konstanty

Experimentálním datům o hydrolyze benzensulfonátu v kapalně fázi, naměřeným v teplotním rozmezí 9 až 75°C, vyhovuje rovnice

$$\log k_c = -\frac{7\,064}{T} - 16,38 \cdot \log T + 59,22$$

kde k_c je rychlostní konstanta v $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$, T absolutní teplota v K. Vyjádřete vztahy pro teplotní závislosti aktivačních parametrů ΔU^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger a ΔC_V^\ddagger pro standardní stav složka v ideálním roztoku o koncentraci $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Výsledek: $\Delta U^\ddagger = \Delta H^\ddagger / (\text{kJ (mol X}^\ddagger)^{-1}) = 135231 - 144,5 \cdot T$

$$\Delta S^\ddagger / (\text{J K}^{-1} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}) = 791,65 - 144,5 \cdot \ln T$$

$$\Delta C_V^\ddagger = -144,5 \text{ J K}^{-1} (\text{mol X}^\ddagger)^{-1}$$

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