

8. HOMOGENNÍ KATALÝZA

| | | |
|-----------|-------------------------------------|---|
| Úloha 8-1 | Kyselá katalýza | 2 |
| Úloha 8-2 | Kyselá katalýza | 2 |
| Úloha 8-3 | Specifická zásadická katalýza | 2 |
| Úloha 8-4 | Zásadická katalýza | 3 |
| Úloha 8-5 | Specifická kyselá katalýza | 3 |
| Úloha 8-6 | Kyselá katalýza | 3 |
| Úloha 8-7 | Acidobázická katalýza | 4 |
| Úloha 8-8 | Acidobázická katalýza | 4 |

Úloha 8-1 Kyselá katalýza

Kysele katalyzovaná hydrolýza orthomravenčanu ethylnatého (M),



byla sledována dilatometricky při teplotě 20°C v prostředí o konstantní iontové síle (0,05). Za přítomnosti tlumiče (kyseliny kakodylové v koncentraci 0,0242 mol dm⁻³ a kakodylátu sodného v koncentraci 0,0256 mol dm⁻³) bylo zjištěno, že rychlostní konstanta v rychlostní rovnici

$$-\frac{dc_M}{d\tau} = k_2 \cdot c_M \cdot c_{\text{H}^+}$$

má hodnotu $k_2 = 860 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; c_M značí okamžitou koncentraci orthomravenčanu. Samovolná hydrolýza má rychlostní konstantu nižší než $2 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$. Disociační konstanta kyseliny kakodylové má hodnotu $6,4 \cdot 10^{-7}$ (standardní stav čistá složka v ideálním roztoku o koncentraci $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$). Za jak dlouho zhydrolyzuje 45 % původně přítomného orthomravenčanu?

Výsledek: 19,15 min

Řešení:  + kalkulačka ,  + Excel ,  + Maple

Úloha 8-2 Kyselá katalýza

Hydrolýza látky B je specificky katalyzována vodíkovými ionty. Rychlostní konstanta hydrolýzy je funkcí koncentrace vodíkových iontů,

$$k = k_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+} \cdot$$

Při teplotě 32°C byla zjištěna hodnota $k_{\text{H}^+} = 2,82 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Měřením v 0,001 molárním roztoku slabé kyseliny HA při 32°C byla stanovena rychlostní konstanta hydrolýzy $k = 3,196 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

(a) Vypočítejte disociační konstantu kyseliny HA pro standardní stav $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

(b) Za jak dlouho zbude při reakci v roztoku 0,001 molární HA 35 % původního množství látky B?

Výsledek: (a) $K_{\text{HA}} = 1,445 \cdot 10^{-3}$; (b) 9,124 h

Řešení:  + kalkulačka ,  + Excel ,  + Maple

Úloha 8-3 Specifická bázičká katalýza

Reakce $\text{A} = \text{R}$ je specificky katalyzována hydroxylovými ionty. Pro rychlostní konstantu v rovnici

$$\frac{dc_R}{d\tau} = k \cdot c_A$$

platí

$$k = k_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-}$$

V 0,003 molárním roztoku NaOH byla zjištěna hodnota rychlostní konstanty $k = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. V 0,02 molárním roztoku slabé zásady BOH měla rychlostní konstanta hodnotu $k = 4,41 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

(a) Vypočítejte disociační konstantu zásady BOH (standardní stav: složka o koncentraci 1 mol dm⁻³ v ideálním roztoku)

(b) Vypočítejte poločas uvedené reakce probíhající 0,02 molárním roztoku BOH

(c) Kolik % látky A zreagovalo za těchto podmínek za 2 hodiny od počátku reakce?

Výsledek: (a) $K_{\text{BOH}} = 1,678 \cdot 10^{-4}$; (b) $\tau_{1/2} = 157,2 \text{ min}$; (c) 41,1 % A zreaguje

Řešení:  + kalkulačka ,  + Excel ,  + Maple

Úloha 8-4 Bázická katalýza

Reakci, katalyzovanou zásadou B^- , lze schematicky zapsat jako $AH + S = R$. Experimentálně zjištěná rovnice pro rychlost tvorby produktu má tvar

$$\frac{d c_R}{d \tau} = k \cdot c_{AH} \cdot c_S$$

Pro počáteční rychlost byla při teplotě $27^\circ C$, koncentraci zásady $c_{B^-} = 0,012 \text{ mol dm}^{-3}$ a počátečních koncentracích výchozích látek $(c_{AH})_0 = 0,015 \text{ mol dm}^{-3}$ a $(c_S)_0 = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ naměřena hodnota

$$r_0 = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

- (a) Jde o obecnou nebo specifickou katalýzu?
(b) Vycházíte-li z roztoku o stejných počátečních koncentracích výchozích látek $(c_{AH})_0 = (c_S)_0 = 13,8 \text{ mmol dm}^{-3}$, vypočítejte (i) poločas reakce, (ii) dobu potřebnou ke zreagování 95 % původně přítomné AH v 5 dm^3 roztoku, který obsahuje ještě 200 mmol zásady B^- .

Výsledek: (a) specifická bázická katalýza; (b) (i) 151 s (ii) 47,8 min

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

Úloha 8-5 Specifická kyselá katalýza

Reakce $CH_3COCH_3 = CH_2C(OH)CH_3$ je specificky katalyzována vodíkovými ionty. Rychlost reakce je dána vztahem

$$-\frac{dc_{CH_3COCH_3}}{d\tau} = k \cdot c_{H^+} \cdot c_{CH_3COCH_3}$$

Pro teplotní závislost rychlostní konstanty k platí

$$k / (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 3,94 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{86\,200}{RT}\right)$$

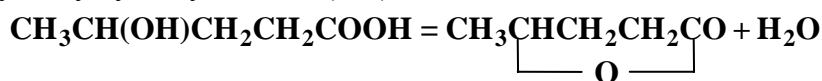
- (a) Vypočítejte, kolik % acetonu zůstane nezreagováno při teplotě $39^\circ C$ v $0,1$ molárním roztoku slabé kyseliny HA, jejíž disociační konstanta je za daných podmínek $2,9 \cdot 10^{-3}$ (standardní stav: složka o koncentraci 1 mol dm^{-3} v ideálním roztoku) za 5 hodin od počátku reakce.
(b) Stanovte poločas reakce.

Výsledek: 95,92 % acetonu zůstane; (b) 83,15 h

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

Úloha 8-6 Kyselá katalýza

Laktonizace kyseliny hydroxyvalerové (HV),



se ve vodném roztoku za přítomnosti kyseliny chlorovodíkové řídí rychlostní rovnicí

$$-\frac{dc_{HV}}{d\tau} = k \cdot c_{HCl} \cdot c_{HV}$$

- (a) Co můžete soudit z tvaru rychlostní rovnice o povaze uvedené reakce?
(b) Při teplotě $25^\circ C$ má rychlostní konstanta hodnotu $k = 0,06 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Vypočítejte poločas reakce, jsou-li počáteční koncentrace
(i) 15 mmol dm^{-3} HV a 15 mmol dm^{-3} HCl, (ii) 15 mmol dm^{-3} HV a 25 mmol dm^{-3} HCl.
(c) Jaký podíl HV (v %) zůstane nezreagován po 20 min od počátku reakce v obou těchto případech?

Výsledek: (a) obecná kyselá katalýza; (b)(i) 770,2 s; (ii) 462,1 s; (c) (i) 25,92 % ; (ii) 10,54 %

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

Úloha 8-7 Acidobázická katalýza

Rozklad orthooctanu ethylnatého,



je katalyzován současně hydroxoniovými ionty a molekulami nedisociované kyseliny. V prostředí tlumícího roztoku $0,0309 \text{ mol dm}^{-3}$ *m*-nitrofenolu (HA) a $0,0145 \text{ mol dm}^{-3}$ *m*-nitrofenolátu sodného (A^-) byla při teplotě 20°C nalezena hodnota součinu

$$k_{\text{H}^+} \cdot K_{\text{HA}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1},$$

katalytická aktivita nedisociované kyseliny je charakterizována konstantou $k_{\text{HA}} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Samovolná reakce má rychlostní konstantu menší než $1 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. Vypočtěte hodnotu celkové rychlostní konstanty rozkladu orthooctanu při teplotě 20°C .

Výsledek: $k = 2,87 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

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

Úloha 8-8 Acidobázická katalýza

Rozklad nitramidu, katalyzovaný octanovými ionty,



byl sledován měřením objemu vyvinutého N_2O . Pro rychlostní konstantu spontánní reakce byla při teplotě 15°C stanovena hodnota $k_0 = 1,46 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Bylo zjištěno, že v mírně kyselém prostředí zůstává tato hodnota ve značném rozmezí kyselosti konstantní. Katalytický vliv octanového iontu (A^-) je charakterizován konstantou $k_{\text{A}^-} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Kolik procent nitramidu zbude v roztoku po 200 minutách od počátku reakce

(a) za přítomnosti $0,0001 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl,

(b) za přítomnosti $0,007 \text{ mol dm}^{-3}$ CH_3COONa .

Výsledek: (a) 83,9 %, (b) 14,4 %

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