

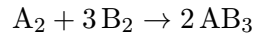
$$R=8.314 = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$r_{\text{vých}} = -\frac{dn_{\text{vých}}}{V d\tau} = -\frac{dc_{\text{vých}}}{d\tau}, \quad r_{\text{prod}} = \frac{dn_{\text{prod}}}{V d\tau} = \frac{dc_{\text{prod}}}{d\tau}$$

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{V d\tau} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{d\tau} = k_c c_A^\alpha c_B^\beta \dots, \quad n = \alpha + \beta + \dots$$

1. Rychlost reakce

Reakce



probíhá v ideálním plynném systému při teplotě 860 K ve vsádkovém reaktoru o objemu 5 dm³. V okamžiku, kdy zreagovalo 75% látky A₂, se látkové množství této složky mění rychlostí 0.0002 mol/min. Určete, jakou rychlostí se mění

- a) molární koncentrace AB₃
- b) parciální tlak B₂,

vycházíme-li ze stechiometrické směsi složek A₂ a B₂ o celkovém počátečním tlaku 100 kPa.

$$r_{AB_3} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}, \quad dp_{B_2} = -0.858 \text{ kPa min}^{-1}$$

$$V=5 = 5 \text{ dm}^3$$

$$r_{A_2} = 0.0002/V = 4e-05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r_{B_2} = 3 \cdot r_{A_2} = 0.00012 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$r_{AB_3} = 2 \cdot r_{A_2} = 8e-05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$T=860 = 860 \text{ K}$$

$$p=c \cdot R \cdot T \Rightarrow$$

$$dp_{A_2} dt = -r_{A_2} \cdot R \cdot T = -0.286 \text{ kPa min}^{-1}$$

$$dp_{B_2} dt = -r_{B_2} \cdot R \cdot T = -0.858 \text{ kPa min}^{-1}$$

$$dp_{AB_3} dt = r_{AB_3} \cdot R \cdot T = 0.572 \text{ kPa min}^{-1}$$

2. Řád reakce a rozměr rychlostní konstanty

Rozklad látky A probíhá jako nevratná reakce s rychlostní konstantou 3,6·10⁻⁵ (mol dm⁻³)^{-1/2} s⁻¹. Jaký je řád této reakce? Zjistěte, jaká je počáteční rychlost reakce při koncentraci c_{A0} = 200 mol m⁻³, vyjádřená v jednotkách [min, mol, m³].

$$r = 1.5 \cdot c_A^{0.5} = 1.5 \cdot 200^{0.5} = 1.1932 \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k=3.6e-5 = 3.6e-05 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$$

$$n=1.5 = 1.5 \text{ (řád reakce z rozměru)}$$

$$r=k \cdot 0.2^{1.5} = 3.22e-06 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$r \cdot 60 \cdot 1000 = 0.1932 \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

3. Reakce prvního řádu

Reakce prvního řádu A → B proběhne za 45 minut z 30 %. Za jak dlouho zreaguje 80 % výchozí látky A?

3.4 hod

$$t=45/60 = 0.75 \text{ hod}$$

$$x=1-0.3 = 0.7 = c(t)/c_0, \text{ hledáme}$$

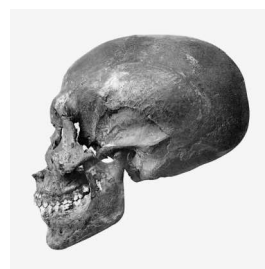
$$k=-\ln(x)/t = 0.4756 \text{ hod}^{-1}$$

$$x=1-0.8 = 0.2 = c(t)/c_0, \text{ hledáme}$$

$$t=-\ln(x)/k = 3.384 \text{ hod}$$

4. Reakce 1. řádu – radiouhlíková metoda

Při hloubení základů Novákova domu byla nalezena lebka, která byla prozkoumána radiouhlíkovou metodou. Při této metodě se měří aktivita ^{14}C , jehož koncentrace v atmosféře je (přibližně) stálá a jenž se od okamžiku zabudování do organického materiálu rozpadá. V metodě LSC (Liquid Scintillation Counting) je měřena aktivita vzorku benzenu, na který je kvantitativně převeden uhlík z dané organické látky (sérií reakcí přes CO_2 , Li_2C_2 a C_2H_2). Při kalibraci byl změřen nejprve vzorek z roku 2000, který vykazoval aktivitu 0,83 Bq. Stejně množství benzenu ze vzorku lebky vykazovalo aktivitu 0,53 Bq. Poločas rozpadu ^{14}C je 5730 let. Obviní policie pana Nováka z vraždy?



lebka pochází z 18. stol. př.n.l.

$$r_0 = 0.83 = 0.83 \text{ s}^{-1}$$

$$r_1 = 0.53 = 0.53 \text{ s}^{-1}$$

$$r_1/r_0 = c_1/c_0 = \exp(-k \cdot \tau)$$

$$k = \ln 2 / 5730 = 0.000121$$

$$\tau = -\ln(r_1/r_0) / k = 3708 \text{ rok}$$

$$2000 - \tau = -1708 \text{ lp}$$

5. Reakce 2. řádu

Dimerizace $2\text{A}(\text{aq}) \rightarrow \text{B}(\text{aq})$ je druhého řádu vzhledem ke koncentraci látky A. Na počátku je v reaktoru čistá látka A. Při jednom experimentu bylo po pěti minutách nalezeno v reakční směsi 0.4 mol dm^{-3} látky A a 0.1 mol dm^{-3} látky B. Napište kinetickou rovnici a vypočtete rychlostní konstantu.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad \frac{d[B]}{dt} = k[A]^2$$

=====

zač. tau

A	c_0	$c_0 - 2x = c_1 \Rightarrow c_0 = c_1 + 2x$
B	0	x

=====

$$x = 0.1 = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_1 = 0.4 = 0.4 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_0 = c_1 + 2 \cdot x = 0.6 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\tau = 5 = 5 \text{ min}$$

$$dc_A/d\tau = -k c_A^2$$

$$k = (1/c_1 - 1/c_0) / \tau = 0.1667 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

(resp. $dc_B/d\tau = (k/2)c_A^2$)

6. *Pro chytré hlavičky

Alice zkoumala rozklad jisté látky; ví se, že probíhá kinetikou prvního řádu. Ráno v 9 hodin připravila roztok o koncentraci 12.00 mg dm^{-3} a uložila jej do termostatu. Večer v 9 hodin pilná Alice zjistila, že koncentrace látky je 7.11 mg dm^{-3} . Následující den v 9 hodin ráno byla koncentrace látky pouze 4.40 mg dm^{-3} . Jaký den v týdnu byl, když Alice doměřila?

$$k = -\ln(12/7.11) / 12 = -0.04362 \text{ hod}^{-1}$$

$$t = -\ln(7.11/4.40) / k = 11 \text{ hod}$$

.. to je počet hodin od 9 večer do 9 ráno; je jediný den v roce, kdy můžete dostat tento výsledek

$$\text{Arrheniův vztah: } k = A \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$$

7. Arrhenius

Ve vařící vodě se čaj vyluhuje asi 5 minut. Tzv. zálesácký čaj si vyrobíte i ve studené vodě (20 °C) vyluhováním přes noc. Odpovídá to poučce, že se zvýšením teploty o 10 °C rychlost reakce zhruba zdvojnásobí? Jaká je aktivační energie této „reakce“?

$$t_1 = 10 \text{ min} \quad t_2 = 5 \text{ min} \quad E_a = 5.438 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

$$T_1 = 20 + 273 = 293 \text{ K}$$

$$T_2 = 373 = 373 \text{ K}$$

$$t_1 = 10 \cdot 60 = 600 \text{ min}$$

$$t_2 = 5 = 5 \text{ min}$$

$$k_1 : k_2 = t_2 : t_1$$

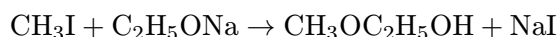
$$\text{pomer} = t_1 / t_2 = 120$$

$$\text{pomer}_{10} = \text{pomer}^{(10/80)} = 1.819$$

$$E_a = \ln(\text{pomer}) / (1/T_1 - 1/T_2) \cdot R = 5.438 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

8. Aktivační energie reakce

Reakce



byla studována při různých teplotách. Zjištěny byly následující hodnoty rychlostních konstant:

t / °C	6	18	30
$10^5 k / (\text{s}^{-1} \text{ mol dm}^{-3})$	11,8	48,8	208

- Vypočtete konstanty Arrheniovy rovnice při použití prvního a posledního bodu v tabulce.
- Kvalitu získaných parametrů ověřte na zpětném výpočtu rychlostní konstanty při teplotě 18 °C.

$$E_a = 8.412 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \quad (a) \quad E_a = 8.412 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \quad (b)$$

$$T_1 = 6 + 273.15 = 279.1 \text{ K}$$

$$T_2 = 30 + 273.15 = 303.1 \text{ K}$$

$$k_1 = 11.8 \times 10^{-5} = 0.000118 \text{ s}^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$k_2 = 208 \times 10^{-5} = 0.00208 \text{ s}^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$E_a = R \cdot \ln(k_2/k_1) / (1/T_1 - 1/T_2) = 8.412 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

$$A = k_1 \cdot \exp(E_a/R/T_1) = 6.497 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$A = k_2 \cdot \exp(E_a/R/T_2) = 6.497 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$T_3 = 18 + 273.15 = 291.1 \text{ K}$$

$$k_3 = A \cdot \exp(-E_a/R/T_3) = 0.0005256 \text{ s}^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$$

9. *Arrhenius – viskozita

Viskozita mnoha kapalin se řídí Arrheniovou rovnicí, protože klouzání vrstev kapaliny je proces řízený aktivační energií; rozdíl je jen v tom, že viskozita s teplotou klesá (tj. jistá „rychlostní konstanta“ je převrácenou hodnotou viskozity). Viskozita vody při teplotě 0 °C je rovna 1.791 mPa s a při 100 °C 0.2817 mPa s.

- Stanovte aktivační energii.
- Vypočtete viskozitu při teplotě 50 °C a porovnejte s experimentální hodnotou 0.54676 mPa s.

a) 15.7 kJ mol⁻¹ (≈ vodíková vazba); b) 0.616 mPa s

$$T_1 = 273 = \mathbf{273 \text{ K}}$$

$$\eta_1 = 1.791 = \mathbf{1.791 \text{ mPa s}}$$

$$T_2 = 373 = \mathbf{373 \text{ K}}$$

$$\eta_2 = 0.2817 = \mathbf{0.2817 \text{ mPa s}}$$

pozor, opačné znaménko u E_a (visk. klesá s T)

$$E_a = -\ln(\eta_2/\eta_1) / (1/T_1 - 1/T_2) * R = \mathbf{1.566e+04 \text{ J mol}^{-1}}$$

$$A = \eta_1 / \exp(E_a/R/T_1) = \mathbf{0.001806 \text{ mPa s}}$$

$$T = 273 + 50 = \mathbf{323 \text{ K}}$$

$$\eta = A * \exp(E_a/R/T) = \mathbf{0.6156 \text{ mPa s}}$$