

Pokročilá fyzikální chemie – seminář (C4040)
Seminární cvičení č. 3, Chemická kinetika – ŘEŠENÍ

1. Pro kinetiky nultého, prvního a druhého řádu napište diferenciální rovnice, zintegrujte je a najděte vynesení, aby závislost byla lineární.

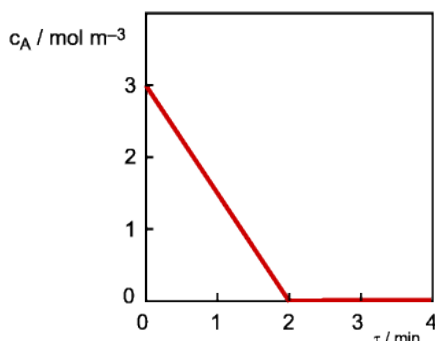
Řešení:

0. řád (nezávisí na koncentraci reaktantů): $A \longrightarrow P$

Rychlostní rovnice (diferenciální tvar): $v = -\frac{d[A]}{dt} = k$

Separujeme proměnné a zintegrujeme: $d[A] = -k dt \longrightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt$

Po integraci a dosazení mezí získáváme tvar: $[A] = [A_0] - kt$, kde k je směrnice přímky

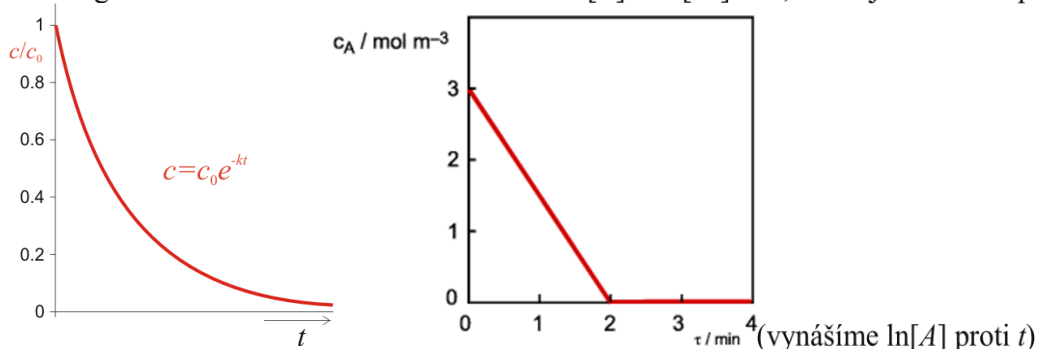


1. řád (závisí na koncentraci reaktantů): $A \longrightarrow P$

Rychlostní rovnice (diferenciální tvar): $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$

Separujeme proměnné a zintegrujeme: $\frac{d[A]}{[A]} = -k dt \longrightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$

Po integraci a dosazení mezí získáváme tvar: $\ln[A] = \ln[A_0] - kt$, kde k je směrnice přímky



2. řád (závisí na koncentraci reaktantů): $2A \longrightarrow P$

Rychlostní rovnice (diferenciální tvar): $v = -\frac{d[A]}{2dt} = k[A]^2$

Separujeme proměnné a zintegrujeme: $\frac{d[A]}{[A]^2} = -2k dt \longrightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -2k \int_0^t dt$

Po integraci a dosazení mezi získáváme tvar: $1/[A] = 1/[A_0] + 2kt$, kde k je směrnice přímky (grafem je rostoucí přímka, vynášíme $1/[A]$ proti t)

Pro případ $A + B \longrightarrow P$

https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/dynamika/druhy_rad.htm

2. Pro reakci $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$ je průměrný přírůstek amoniaku 1.15 mmol/(L.h).
a. Jaká je průměrná spotřeba vodíku za stejnou dobu? b. Jaká je obecná průměrná rychlost této reakce?

Výsledek: a. 1.73 mmol/(L.h), b. 0.575 mmol/(L.h).

Řešení: Přírůstek amoniaku jest $d[NH_3] = 1.15 \text{ mmol/(Lh)}$

$$-\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{d[H_2]}{3dt} = \frac{d[NH_3]}{2dt}$$

Spotřebu vodíku ze 2. a 3. členu, tj. $-\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{3d[NH_3]}{2dt}$

Průměrnou rychlost určíme z posledního členu rovnice $v = \frac{d[NH_3]}{2dt}$

3. Když je koncentrace NO zdvojnásobena, rychlost reakce $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ stoupne 4krát. Pokud je zdvojnásobena koncentrace NO i O_2 je pozorováno zrychlení reakce 8krát. Jaké jsou a. reakční řády vůči jednotlivým složkám, b. celkový reakční řád, c. fyzikální rozměr k , jestliže rychlost je vyjádřena v molech na liter za sekundu?

Výsledek: a. Druhého řádu vůči NO, prvního řádu vůči O_2 , b. Celkový řád je třetí.
c. $[k] = l^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Řešení: dvojnásobek NO ... $4v$, dvojnásobek NO i O_2 ... $8v$

obecná rovnice $v = k[NO]^x [O_2]^y$

$$4v = k[2NO]^x [O_2]^y$$

Obě rovnice mezi sebou podělíme (druhá děleno první), dostáváme pak $4 = 2^x$,

x je rovno 2

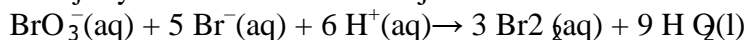
$$8v = k[2NO]^2 [2O_2]^y$$

$$v = k[NO]^2 [O_2]^y$$

Obě rovnice mezi sebou podělíme (první děleno druhá), dostáváme pak $8 = 4 \cdot 2^y$,

y je rovno 1. x, y jsou parciální řády reakce, jejichž součtem dostáváme řád celkový.

4. Pro koncentrace jednotlivých komponent uvedených v tabulce byly stanoveny počáteční rychlosti. Jaká je rychlostní rovnice následující reakce?



Experiment	Initial concentration (mol·L ⁻¹)			Initial rate (mmol BrO ₃ ⁻ ·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
	BrO ₃ ⁻	Br ⁻	H ₃ O ⁺	
1	0.10	0.10	0.10	1.2
2	0.20	0.10	0.10	2.4
3	0.10	0.30	0.10	3.5
4	0.20	0.10	0.15	5.5

5. Arrheniovy parametry pro rozklad (drahého!) parfému jsou: $A = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ a $E_a = 1.19 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Za jak dlouho při 30 °C klesne původní koncentrace na polovinu? Má cenu uchovávat parfém v lednici, kde je 6 °C? Jak se prodlouží střední doba života vonné látky?

Řešení:

Využití Arrheniovy rovnice $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$, vypočítáme k při teplotu 30 °C a 6 °C (v Kelvinech), vypočtené k dosadíme do vztahu $t_s = 1/k$ (střední doba života)

Výsledek: Při 30 °C je doba života $3.20 \times 10^7 \text{ s}$, tj. 1.04 roky. Při 6 °C vzroste doba života na $1.85 \times 10^9 \text{ s}$, což je 60.24 roků. Skladovat parfémy v ledničce je tedy moudré.

6. Hydrolýza sacharózy je součástí trávicích procesů savců. Rychlostní konstanta při 37.0 °C byla změřena na $k = 1.0 \text{ mL/mol}\cdot\text{s}$ a aktivační energie stanovena na 108 kJ/mol. Jaká je rychlostní konstanta štěpení sacharózy při 35.0 °C?

Výsledek: $k = 0.76 \text{ mL}/(\text{mol}\cdot\text{s})$.

Řešení:

Využití Arrheniovy rovnice $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$, kdy nejprve vypočteme A při teplotě 35 °C ze znalosti aktivační energie a rychlostní konstanty při této teplotě. Poté využijeme vypočteného A a aktivační energie a dosazením opět do Arrheniovy rovnice při teplotě 37 °C vypočteme k .

7. Co je to rychlost chemické reakce?
8. Kdy řekneme o reakci, že je elementární?
9. Co je to rychlostní rovnice (rychlostní zákon)?

10. Z jakého důvodu se obecně nedá zapsat kinetická rovnice reakce na základě stechiometrického zápisu?

Řešení: Neb chemická rovnice se většinou skládá z více elementárních reakcí. Jen (!) pro ty platí, že ze zápisu elementární rovnice lze vyčíst molekularitu reakce a tedy i zapsat kinetické rovnice.

11. Jak se dá matematicky zapsat Arrheniova rovnice? Jak se nazývají jednotlivé symboly a jaký je jejich význam?

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}$$

k - rychlostní konstanta

A - předexponenciální faktor

E_a - aktivační energie reakce

R - plynová konstanta ($R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T - absolutní teplota

12. Vynes závislost rychlostní konstanty na aktivační energii.

Otázka - jako co si představit měnící se aktivační energii (spojitě, ještě k tomu)? Jedna reakce s různým substrátem (různě substituované podobné molekuly).

Řešení: Rychlostní konstanta je funkcí aktivační energie, kterou zde považujeme jako nezávisle proměnnou. Tedy na ordinátě (vertikální ose) bude k , na abscise (horizontální ose) E_a . Pro $E_a = 0$ dostáváme výraz $k = Ae^0$, a neb $e^0 = 1$, tedy $k = A$. Pro jakékoli E_a větší než 0 bude k klesat a to exponenciálně. Výsledkem tedy je očekávatelná závislost exponenciálního podlesu rychlostní konstanty elementární reakce k na aktivační energii. Pro graf jsem si zvolil $A = 1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, teplotu $T = 300\text{K}$ a rozsah od 0 do 30000 J.

