

Pokročilá fyzikální chemie - seminář (C4040)
Seminární cvičení č. 3, Chemická kinetika - řešení

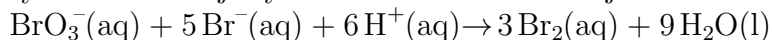
- Pro kinetiky nultého, prvního a druhého řádu napište diferenciální rovnice, zintegrujte je a najděte vynesení, aby závislost byla lineární.
- Pro reakci $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ je průměrný přírůstek amoniaku $1.15 \text{ mmol}/(\text{L}\cdot\text{h})$.
 a. Jaká je průměrná spotřeba vodíku za stejnou dobu? b. Jaká je obecná průměrná rychlost této reakce?

Výsledek: a. $1.73 \text{ mmol}/(\text{L}\cdot\text{h})$, b. $0.575 \text{ mmol}/(\text{L}\cdot\text{h})$.

- Když je koncentrace NO zdvojnásobena rychlost reakce $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ stoupne 4krát. Pokud je zdvojnásobena koncentra 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 litr za sekundu?

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

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



Experiment	Initial concentration ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)			Initial rate ($(\text{mmol BrO}_3^-)\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
	BrO_3^-	Br^-	H_3O^+	
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

- Arrhéniovy 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 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ klesne původní koncentrace na polovinu? Má cenu uchovávat parfém v lednici, kde je $6 \text{ }^\circ\text{C}$? Jak se prodlouží střední doba života vonné látky?

Výsledek: Při $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 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.

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

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

- Co je to rychlost chemické reakce?
- Kdy řekneme o reakci, že je elementární?
- 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

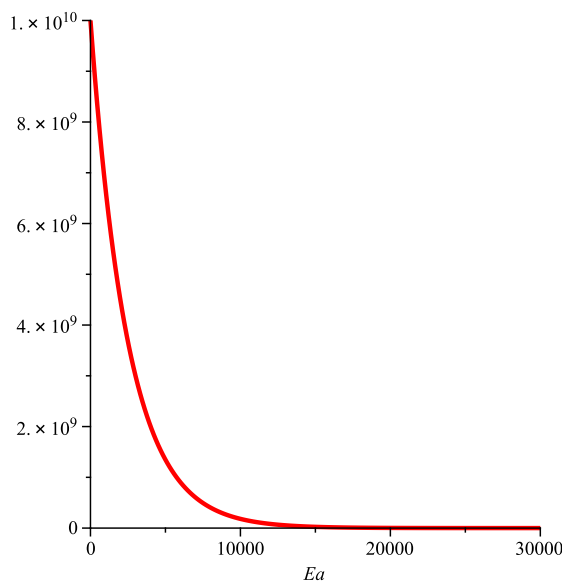
R - plynová konstanta ($R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

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 $A = 1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, teplotu $T = 300\text{K}$ a rozsah od 0 do 30000 J.



13. Jak bude vypadat závislost rychlostní konstanty na aktivační energii pro dvě různé teploty?

Řešení: Se vzrůstem teploty bude pozorována vyšší rychlost. Matematicky lze vidět, že zlomek E_a/T je menší pro vyšší T , tedy exponenciální pokles bude od A pozvolnější.

