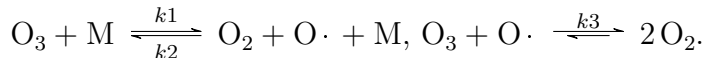


Pokročilá fyzikální chemie - seminář (C4040)  
Seminární cvičení č. 4, Chemická kinetika - řešení

1. Podle jaké kinetické rovnice probíhá ubývání ozonu v atmosféře? Mechanismus je podobný Lindemannovu mechanismu unimolekulární dekompozice:

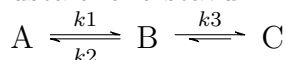


Jak se rovnice zjednoduší za vysokého tlaku?

Návod řešení: 1. Napište diferenciální rovnici pro koncentraci ozonu. 2. Na diferenciální rovnici pro koncentraci radikálu kyslíku aplikujte aproximaci ustáleného stavu. 3. Algebra se zjednoduší odečtením rovnic: 1-2.

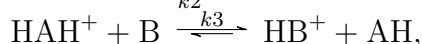
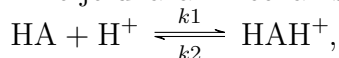
Řešení:  $-\frac{dc_{\text{O}_3}}{dt} = \frac{2k_1k_3c_{\text{O}_3}^2c_{\text{M}}}{k_2c_{\text{O}_2}c_{\text{M}}+k_3c_{\text{O}_3}}$ . Za vysokého tlaku:  $-\frac{dc_{\text{O}_3}}{dt} = \frac{2k_1k_3}{k_2} \frac{c_{\text{O}_3}^2}{c_{\text{O}_2}}$ .

2. Jak se vyvíjí koncentrace A v čase, jestliže na následující reakci uplatníme přiblížení ustáleného stavu?



Řešení:  $\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = -\frac{k_1k_3}{k_2+k_3}c_{\text{A}}$

3. Níže je ukázán mechanismus **obecné kyselé katalýzy**:



ve které kyselina  $\text{HAH}^+$  vzniká rychle a pak pomalu protonuje látku B. Pozor  $\text{HA} \neq \text{AH}$ . Jak se bude měnit koncentrace kyseliny AH v čase? Vyjádřete tuto změnu rovnicí v diferenciálním tvaru, která navíc nebude obsahovat koncentraci protonů. Náповěda: poslední podmínka je splnitelná za použití disociační konstanty kyseliny  $\text{HB}^+$ .

Řešení:  $\frac{dc_{\text{AH}}}{dt} = k_3 \frac{k_1}{k_2} c_{\text{HA}} K_{\text{Dis}} c_{\text{HB}^+}$ .

4. Nekatalyzovaná reakce probíhá kinetikou prvního řádu s rychlostní konstantou  $k = 2 \text{ s}^{-1}$ . Po přidání katalyzátoru je pozorována rychlostní konstanta  $k_{\text{obs}} = 10 \text{ s}^{-1}$ . S jakou rychlostní konstantou probíhá katalyzovaná reakce?

Řešení: Jedná se o reakce bočné (paralelní), tedy pozorovaná rychlostní konstanta je součtem dvou rychlostních konstant bočných. Tedy  $k_{\text{cat}} = 8 \text{ s}^{-1}$ .

5. Enzymaticky katalyzovaná přeměna substrátu při  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  je charakterizovaná Michaelisovou konstantou  $K_{\text{M}} = 0.042 \text{ M}$ . Při počáteční koncentraci substrátu  $0.890 \text{ M}$  je počáteční rychlost reakce  $2.45 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$ . Jaká je maximální rychlost této reakce?

Řešení:  $2.57 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$

6. Jaká musí být koncentrace substrátu (pro klasické schéma enzymové katalýzy), aby počáteční rychlost poklesla na 1/2 maximální rychlosti?
7. Jak změní katalyzátor rychlost zpětné reakce? Řešení: Zrychlí zpětnou reakci.