

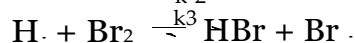
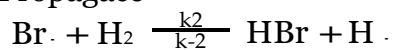
Pokročilá fyzikální chemie - seminář (C4040)
Seminární cvičení č. 5, Chemická kinetika, fázové přechody a termodynamika směsí

1. Reakční mechanismus pro řetězovou reakci $H_2 + Br_2$, ukázaný v přednášce byl mírně zjednodušený oproti realitě, kde navíc HBr působí inhibičně reakci s vodíkovým radikálem dle reakce s rychlostní konstantou k_2 :

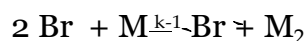
(a) Iniclace



(b) Propagace



(c) Terminace



Ukažte, že rychlostní rovnice, která uvažuje s tímto krokem, se od rychlostní rovnice, která tento krok zanedbává, liší jen podělením původního řešení výrazem $[1 + \frac{k_2 c_{HBr}}{k_3 c}]$.
 Řešení:

Sledujeme změnu koncentrace HBr v čase, která je dána všemi příspěvků, kde HBr vystupuje (tj. Propagační krok) se stechiometrickým koeficientem 2, neboť vznikají 2 molekuly HBr:

$$\frac{1}{2} \frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{1}{2} (k_2 c_{Br \cdot} c_{H_2} + k_3 c_{H \cdot} c_{Br_2} - k_{-2} c_{HBr} c_{H \cdot})$$

Dále sledujeme změnu koncentrace radikálu bromu a vodíku, tj. 2 kroky:

I) Pro bromový radikál

$$\frac{dc_{Br \cdot}}{dt} = 2k_1 c_{Br_2} c_M - 2k_{-1} c_{Br \cdot}^2 c_M - k_2 c_{Br \cdot} c_{H_2} + k_{-2} c_{HBr} c_{H \cdot} + k_3 c_{H \cdot} c_{Br_2} = 0$$

II) Pro vodíkový radikál

$$\frac{dc_{H \cdot}}{dt} = k_2 c_{Br \cdot} c_{H_2} - k_{-2} c_{HBr} c_{H \cdot} - k_3 c_{H \cdot} c_{Br_2} = 0$$

Obě rovnice následně sečteme a dostáváme:

$$2k_1 c_{Br_2} c_M - 2k_{-1} c_{Br \cdot}^2 c_M = 0$$

Tuto rovnici podělíme $2 c_M$ a dostáváme tak koncentraci bromového radikálu:

$$c_{Br \cdot} = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} c_{Br_2}}$$

Nyní vyjádříme k_{-2} z II)

$$k_{-2} c_{HBr} c_{H \cdot} = -k_3 c_{H \cdot} c_{Br_2} + k_2 c_{Br \cdot} c_{H_2}$$

a toto vyjádření dosadíme do první rovnice pro změnu koncentrace HBr, a po úpravě pak dostáváme

$$\frac{1}{2} \frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{1}{2} (k_2 c_{Br} \cdot c_{H_2} + k_3 c_H \cdot c_{Br_2} + k_3 c_H \cdot c_{Br_2} - k_2 c_{Br} \cdot c_{H_2})$$

a po úpravě pak dostáváme

$$\frac{1}{2} \frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{1}{2} (2k_3 c_H \cdot c_{Br_2})$$

Podobně vyjádříme k_2 z II)

$$k_2 c_{Br} \cdot c_{H_2} = k_{-2} c_{HBr} c_H + k_3 c_H \cdot c_{Br_2}$$

a za koncentraci bromového radikálu dosadíme námi vyjádřenou, c_H , vytkneme:

$$k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} c_{Br_2} c_{H_2} = c_H (k_{-2} c_{HBr} + k_3 c_{Br_2})$$

Nyní je třeba vyjádřit koncentraci vodíkového radikálu (podobně jako výše bromového)

$$c_H = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} c_{Br_2} c_{H_2}}{k_{-2} c_{HBr} + k_3 c_{Br_2}}$$

Konečně můžeme dosadit do první rovnice pro celkovou změnu koncentrace HBr

$$\frac{1}{2} \frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{k_2 k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} c_{Br_2}^{\frac{3}{2}} c_{H_2}}{k_{-2} c_{HBr} + k_3 c_{Br_2}}$$

Tento výraz upravíme vynásobením čitatele i jmenovatele $\frac{1}{k_3 c_{Br_2}}$ a získáme finální tvar, který dokazuje, že původní řešení je poděleno (viz výsledek v zadání, zde se vlivem konverze pdf formátu na word výsledek rozpadl)

$$\frac{1}{2} \frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} c_{Br_2}^{\frac{1}{2}} c_{H_2}}{\frac{k_{-2} c_{HBr}}{k_3 c_{Br_2}} + 1}$$

Tento příklad je i ve cvičení číslo 4 jako poslední.

2. Vypočítejte, jaký vliv bude mít zvýšení tlaku za 100 kPa na 200 kPa při 0 °C na chemický potenciál ledu a vody. Za daných podmínek je hustota ledu 0,917 g cm⁻³ a vody 0,999 g cm⁻³. [$\Delta\mu^{Ice} = 1.97 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta\mu^{Water} = 1.80 \text{ J mol}^{-1}$.]

Řešení: Převédeme na základní jednotky

Vužijme definičního vzahu pro molární objem pomocí chemického potenciálu,

$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$, který upravíme na $\Delta\mu = V_m \Delta p$, molární objem vypočteme jako

$$V_m = \frac{M}{\rho}$$

3. Vypočítejte vliv zvýšení tlaku o 10 MPa na tlak nasycených par benzenu při 25 °C. Benzen má při dané teplotě hustotu 0,879 g cm⁻³.

[Řešení: Při zvýšení tlaku o 10 MPa tlak nasycených par benzenu vzroste o 43 %.]

Řešení: Převédeme na základní jednotky

Pro výpočet využijeme vztahu: $\ln \frac{p}{p^*} = \frac{V_m(l)}{RT} \Delta p$

Molární objem benzenu vypočteme z molární hmotnosti a hustoty, tj. $V_m = \frac{M_{\text{benzenu}}}{\rho_{\text{benzenu}}}$

4. Při 25 °C je (hmotnostní) hustota 50% roztoku ethanolu ve vodě 0,914 g cm⁻³. Parciální molární objem vody v tomto roztoku je 17,4 cm³ mol⁻¹. Jaký je parciální molární objem ethanolu?

[Parciální molární objem ethanolu je 56,3 cm³ mol⁻¹.]

Řešení: Uvažujme 100 g roztoku, celkový objem pak vypočteme dle $V = \frac{m_{\text{roztoku}}}{\rho}$

Definiční vztah pro parciální molární objem látky J: $V_{m,J} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{p,T,n_i}$

Úpravou získáme rovnici pro celkový objem (dán všemi složkami soustavy, tj. ethanolem a vodou)

$$V = V_{m,vody} n_{vody} + V_{m,EtOH} n_{EtOH}$$

Látkové množství vypočteme dle $n = \frac{m}{M}$, kde m(vody) = m(EtOH) = 50 g

Celkový objem tedy známe, známe i látková množství a parciální molární objem vody. Z rovnice tedy stačí (správně) vyjádřit parciální molární objem ethanolu.