

1. Úvodní úloha: od termodynamiky ke kinetice.

Pro Haber-Boschovu syntézu amoniaku  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ .

| Látka                   | $\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$ | $\Delta_f S^\ominus / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$ |
|-------------------------|---|--|
| $\text{N}_2(\text{g})$  | 0   | 191.6  |
| $\text{H}_2(\text{g})$  | 0   | 130.6  |
| $\text{NH}_3(\text{g})$ | -46.3                                       | 192.5  |

(a) Vypočítejte  $\Delta_r S^\ominus$ ,  $\Delta_r H^\ominus$ ,  $\Delta_r G^\ominus$  a rovnovážnou konstantu  $K$  při 298 K.

Řešení:  $\Delta_r S^\ominus = -198.4 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ,  $\Delta_r H^\ominus = -92.6 \text{ kJ}/\text{mol}$ ,  $\Delta_r G^\ominus = -33.476 \text{ kJ}/\text{mol}$ ,  $K = 7.3 \times 10^5$ .

(b) Jaká je celková změna entropie pro tuto reakci při 298 K? Rozhodněte o samovolnosti reakce.

Řešení:  $\Delta_r S_{\text{celková}}^\ominus = 113 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ,

(c) Za předpokladu, že  $\Delta_r H^\ominus$  a  $\Delta_r S^\ominus$  jsou nezávislé na teplotě, vypočítejte, při jaké teplotě bude pro reakci platit  $K = 1$ .

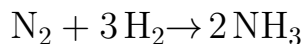
Řešení:  $T = 466.7 \text{ K}$ .

(d) Nakreslete grafy závislosti standardní reakční Gibbsovy energie na rozsahu reakce s vyznačenou absolutní velikostí při 298, 467 a 760 K.

(e) Nakreslete závislost standardní reakční Gibbsovy energie na teplotě pro tuto reakci s vyznačením oblasti samovolnosti reakce.

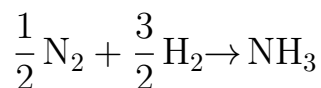
(f) Reakce se v průmyslu provádí za teplot nad 700 K, přestože tyto teploty posouvají rovnováhu k výchozím látkám. Jaké jsou k tomu důvody?

## 2. Reakce



proběhla v uzavřeném autoklávu o objemu  $5 \text{ dm}^3$ . Za  $1 \text{ s}$  zreagovalo  $0.01$  mol dusíku.

- (a) Vypočtete rychlosti úbytku dusíku a vodíku, rychlost přírůstku amoniaku a rychlost reakce.
- (b) Jak se změní tyto rychlosti, jestliže reakci zapíšeme ve tvaru:



Řešení:

(a)  $V = 5 \text{ dm}^3$ ;  $\Delta c_{\text{N}_2} = \frac{\Delta n_{\text{N}_2}}{V} = \frac{-0.01}{5} = -0.002 \text{ mol dm}^{-3}$

Rychlost úbytku dusíku:  $v_{\text{N}_2} = -\frac{dc_{\text{N}_2}}{dt} \doteq -\frac{\Delta c_{\text{N}_2}}{\Delta t} = -\frac{-0.002}{1} = 0.002 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Rychlost úbytku vodíku:  $v_{\text{H}_2} = 3 \cdot v_{\text{N}_2} = 0.006 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Rychlost přírůstku amoniaku:  $v_{\text{NH}_3} = 2 \cdot v_{\text{N}_2} = 0.004 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

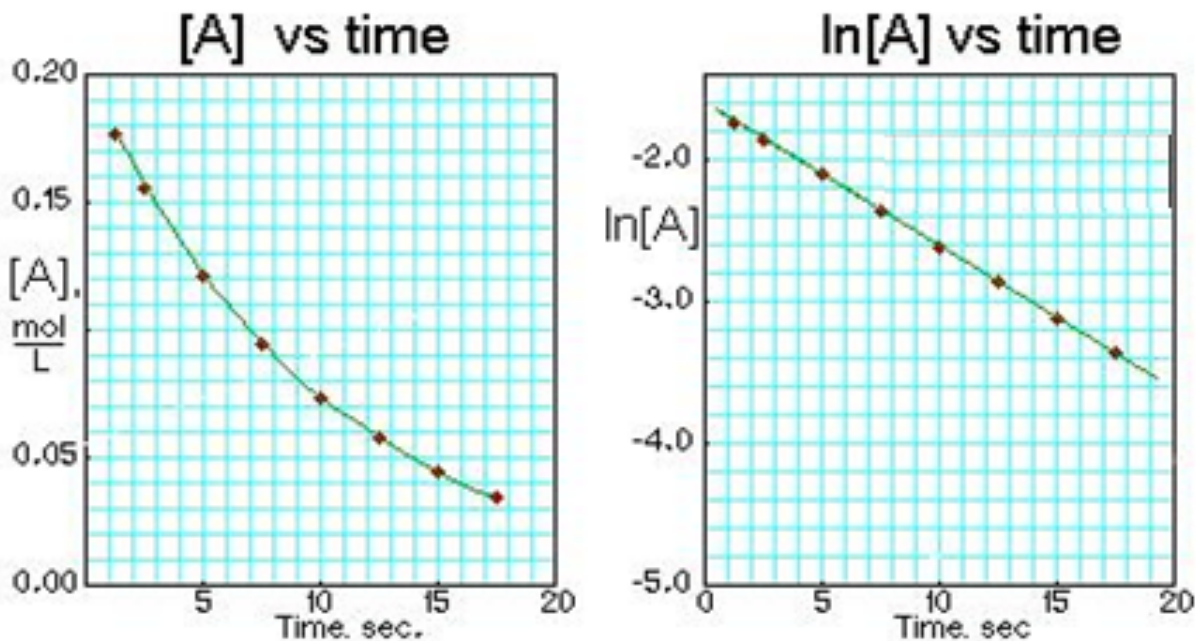
Rychlost reakce:  $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{-1} \frac{dc_{\text{N}_2}}{dt} = \frac{1}{-1} \frac{-0.002}{1} = 0.002 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

- (b) Rychlost chemické reakce bude dvojnásobná, rychlosti přírůstku a úbytků jednotlivých látek se nezmění.  $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{\nu_{\text{N}_2}} \frac{dc_{\text{N}_2}}{dt} = \frac{1}{-1/2} \frac{-0.002}{1} = 0.004 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

3. Napiš vztah pro reakční rychlost pro všechny komponenty, které se vyskytují v reakci:  $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow 3\text{C}$

Řešení:  $v = \frac{d\xi/V}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = -\frac{1}{1} \frac{dc_{\text{A}}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dc_{\text{B}}}{dt} = +\frac{1}{3} \frac{dc_{\text{C}}}{dt}$

4. Následující dva grafy odpovídají kinetice stejné reakce  $\text{A} \rightarrow \text{P}$ , která je prvního řádu.



Levý graf znázorňuje závislost okamžité koncentrace látky A [mol/dm<sup>3</sup>] na čase [s].

Pravý graf znázorňuje závislost přirozeného logaritmu okamžité koncentrace látky A na čase [s].

Zodpovězte následující otázky nebo splňte zadané úkoly.

- Napište rychlostní rovnici pro tuto reakci v diferenciálním tvaru. Rychlost ( $v$ ) v této rovnici vyjádřete pomocí změny koncentrace reaktantu v čase.
- Tuto rovnici převed'te na její integrovaný tvar. Zapište postup integrace (separace proměnných, integrace a dosazení mezí integrace).
- Graficky, z každého z grafů, určete velikost rychlostní konstanty reakce  $k_r$ .
- V čase  $t = 0$  s byla koncentrace látky A rovna  $c_A(0) = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (tento bod není v grafu vyznačen). Do příslušného grafu vyznačte, jak lze graficky odečíst poločas reakce,  $t_{1/2}$ , a níže uveďte jeho hodnotu.

$$t_{1/2} =$$

- (e) Napište rovnici pro výpočet  $t_{1/2}$  pomocí  $k_r$  a proveďte dosazení pro tento konkrétní případ:

$$t_{1/2} =$$

5. Rozpad látky A na látky B a C probíhá kinetikou prvního řádu s rychlostní konstantou  $k = 5000 \text{ s}^{-1}$ . Za jak dlouho klesne původní koncentrace látky A na  $1/8$ ?

Řešení: Za tři poločasy klesne koncentrace na  $1/8$ .  $3 \times t_{1/2} = 3 \cdot \frac{\ln 2}{k} = 3 \cdot \frac{0.693}{5000 \text{ s}^{-1}} = 4.15 \times 10^{-4} \text{ s}^1$ .

6. Jaká je pro následující reakci rychlostní rovnice, je-li reakce elementární?  $A + B \rightarrow C$ . Kdy řekneme o reakci, že je elementární?

Řešení:  $v = k c_A c_B$

7. Nakreslete dvourozměrný výsek plochami potenciální energie pro elementární reakci pro kterou je stabilnější produkt.

(a) Vyznačte reaktanty, produkty, transitní stav.

(b) Vyznačte aktivační bariéru zpětné reakce  $\overleftarrow{E}_a$ .

(c) Čemu je roven rozdíl zpětné a dopředné aktivační bariéry  $\overleftarrow{E}_a - \overrightarrow{E}_a$ ?

(d) Jak se nazývá bod na hyperploše potenciální energie, který je na vašem 2D výseku nejvyšším?

Řešení: Sedlový bod.

8. Reakce jde z **A**duktů přes **Meziprodukt** na **P**rodukt; žádné jiné meziprodukty v cestě nejsou.

(a) Kolik je při cestě z A do P transitních stavů?

(b) Kolik je při cestě z A do P elementárních reakčních kroků?

(c) Jak bude vypadat cesta z P do A?

Řešení:

(a) 2

(b) 2

(c) Půjde přes stejné dva transitní stavy a stejný meziproduct neb reakce jsou elementární a platí Princip mikroskopické reversibility.

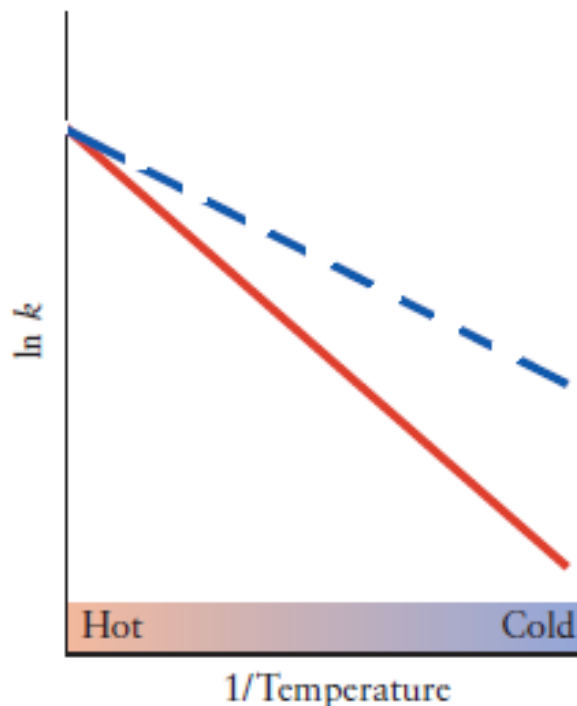
9. Arrhéniovy parametry pro rozklad (drahého!) parfému jsou:  $A = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  a  $E_a = 1.19 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$ . Za jak dlouho při  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  klesne původní koncentrace na polovinu? Má cenu uchovávat parfém v lednici, kde je  $6 \text{ }^\circ\text{C}$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

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

10. Hydrolýza sacharósy je součástí trávicích procesů savců. Rychlostní konstanta při  $37.0 \text{ }^\circ\text{C}$  byla změřena na  $k = 1.0 \text{ mL.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  a aktivační energie stanovena na  $108 \text{ kJ/mol}$ . Jaká je rychlostní konstanta štěpení sacharósy při  $35.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

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

11. Byly změřeny rychlostní konstanty v závislosti na teplotě pro dvě reakce. Graf uvádí závislost přirozeného logaritmu rychlostní konstanty na reciproké teplotě. Rozhodněte pro kterou reakce je aktivační bariéra vyšší. Porovnejte předexpo-nenciální faktory v obou reakcích.



Řešení: Aktivační energie je vyšší pro reakci popsanou červenou plnou křivkou. Předexponenciální faktory jsou pro obě reakce stejné neb průsečíky s osou  $\ln k$  jsou stejné.

12. Nakreslete graf závislosti přirozeného logaritmu rychlostní konstanty na reciproké teplotě pro dvě reakce, které mají stejnou aktivační energii, ale liší se předexponenciálním faktorem. Předpokládejte platnost Arrheniovy rovnice.
13. Zjistilo se, že frekvence cvrkání cvrčka se dá použít k odhadu teploty (<https://www.dartmouth.edu/genchem/0102/spring/6winn/cricket.html>). Počet zacvrkání ve 13ti vteřinách ( $n_{013}$ ) je vystižen vztahem:  $n_{013} = 5,63 \times 10^{10} e^{(-\frac{6290}{T})}$ . Jaká je aktivační energie cvrkacího procesu?

### Vybrané otázky k porozumění přednášky:

1. 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.

2. Co je to reakční mechanismus a proč je dobré jej studovat?

Řešení: Rekační mechanismus je sled elementárních reakcí, které vedou od výchozích látek k produktům.

3. Jak se dá reakční mechanismus studovat?

Řešení: Pozorováním kinetiky jednotlivých molekulárních species - jak rychle a s jakou pravděpodobností která látka přechází v jinou či jiné.

4. Vysvětli rozdíl mezi rychlostí chemické reakce a rychlostní konstantou.

Řešení: Rychlost chemické reakce je změna rozsahu reakce v čase (za konstantního objemu se jedná o změnu koncentrace látky dělený stechiometrickým koeficientem). Kdežto rychlostní konstanta je nezávislá na rozsahu reakce a jedná se o konstantu úměrnosti mezi rychlostí chemické reakce a koncentracemi látek.

5. Jaký je celkový řád reakce, jestliže se jedná o reakci první řádu vůči A a prvního řádu vůči B?

Řešení: Druhého.

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

Řešení:

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

$k$  - 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