

1. 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  $k_{\text{cat}} = 8 \text{ s}^{-1}$ .

2. Pro paralelní reakce  $C \leftarrow A \rightarrow B$

jsou aktivační energie  $E_a^1 = 45.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$   $E_a^2 = 69.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Jestliže si jsou rychlostní konstanty při 320 K rovny, pro jakou teplotu bude platit  $k_1/k_2 = 2$ ?

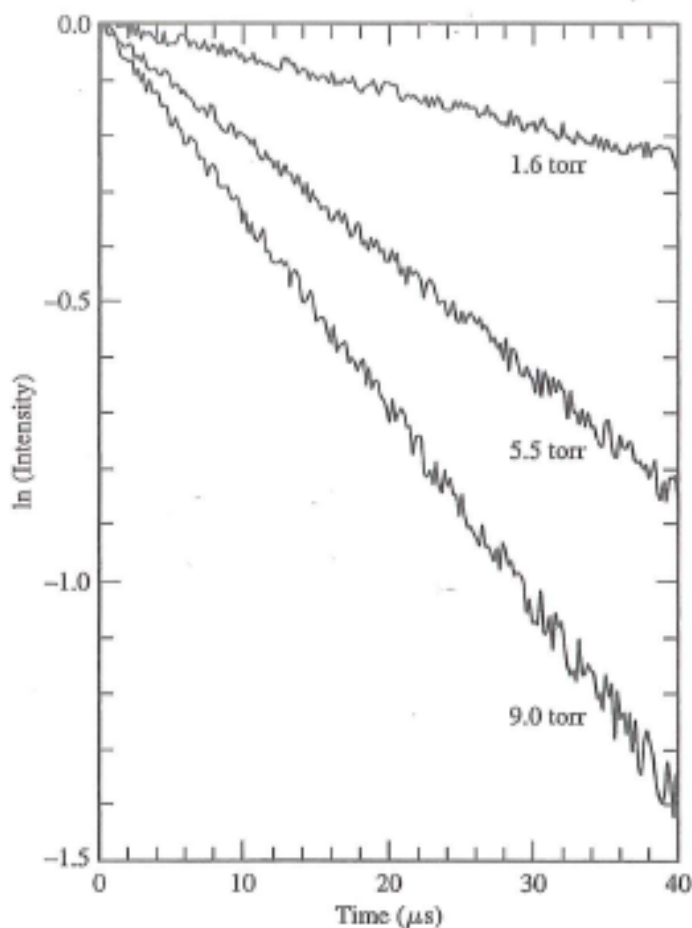
Prvně určete směr nerovností ve vztazích  $E_a^1$  a  $E_a^2$  a  $A_1$  a  $A_2$ . Dále nakreslete graf závislosti  $\ln k$  na  $1/T$  a rozhodněte bude-li hledaná teplota vyšší nebo nižší než 320 K. Teprve pak hledanou teplotu vypočítejte.

Řešení: 298 K.

3. Molekulární iod v plynném stavu byl excitován krátkým laserovým zábleskem, který způsobil disociaci a elektronovou excitaci do stavu  $I^*$ ,  
 $I_2 + h\nu \rightarrow I^* + I$ . Koncentrace  $I^*$  byla sledována fluorescenčně. Tento elektronově vybuzený stav totiž přechází do základního s uvolněním energie ve formě fotonu. Jiná možnost deexcitace  $I^*$  je srážka s molekulou NO. Ta se po srážce dostane do vyššího vibračního stavu a označíme ji  $NO_{(\text{hot})}$ :  
 $I^* + NO \rightarrow I + NO_{(\text{hot})}$ . Děj je příkladem přenosu elektronové energie na vibrační (E  $\rightarrow$  V transfer).

### **Jaký je řád a rychlostní konstanta pro tuto reakci?**

Následující graf znázorňuje poklesy intenzity fluorescence  $I^*$  pro indikované počáteční tlaky NO. Koncentrace NO jsou při daných experimentálních podmínkách o několik řádů vyšší než koncentrac  $I^*$ .



Nápovědné otázky:

- Proč je intenzita na ordinátě vynesena logaritmicky?
- Proč všechny intenzity začínají v bodě 0?
- Je rychlost diskutované reakce závislá na koncentraci  $I^*$ ? Z čeho tak lze usuzovat?
- Stanovte směrnice přímk. Jaké fyzikální veličině odpovídají?
- Směrnice přímk z minulého podúkolů vynesete v závislosti na  $p_{\text{NO}}$ . Je rychlost diskutované reakce závislá na koncentraci NO?
- Z každé směrnice vypočítejte rychlostní konstantu.

Řešení:

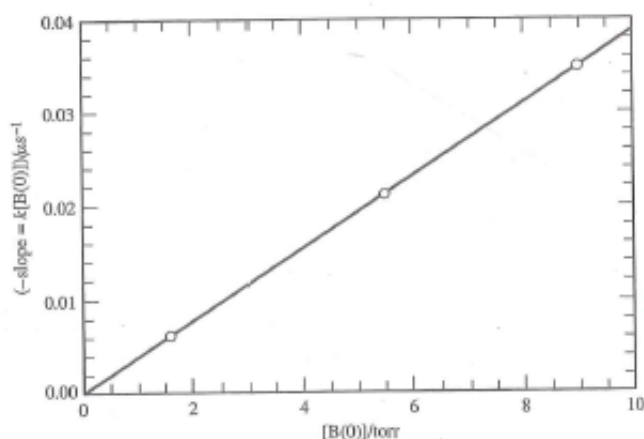
- Lineární závislost při semilogaritmickém vynesení vypovídá o kinetice prvního řádu.

- (b) Přestože údaj v popisku říká "Intenzita" vynesena je relativní intenzita.
- (c) Pozorujeme exponenciální pokles fluorescence  $I^*$ .

(d)

$p_{\text{NO}}/\text{torr}$	směrnice/ $\mu\text{s}^{-1}$
1.6	$-0.627 \times 10^{-2}$
5.5	$-0.213 \times 10^{-1}$
9	$-0.349 \times 10^{-1}$

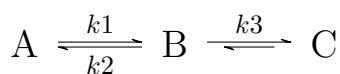
Směrnice jsou konstanty pseudoprvního řádu pro dané tlaky NO.



(e)

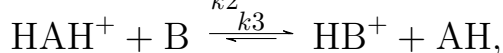
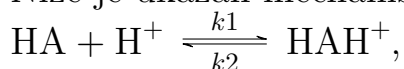
(f)  $k = 3.83 \times 10^{-3} \text{ torr}^{-1} \mu\text{s}^{-1}$ .

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



Řešení:  $\frac{dc_A}{dt} = -\frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} c_A$

5. 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.

Nápověda: poslední podmínka je splnitelná za použití disociační konstanty

kyseliny HB<sup>+</sup>.

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