

## Cvičení č. 12 a 13

1. Teplotní rozklad vápence je průmyslově jedna z nejdůležitějších reakcí. Proto se jí budeme náležitě věnovat.



Sloučenina	CaCO <sub>3</sub>	CaO	CO <sub>2</sub>
$\Delta_f H^\circ_{25^\circ\text{C}} / \text{kJ mol}^{-1}$	-1207	-635,3	-393,5

- a) Vypočítejte standardní tvornou entalpii při 25 °C pro tuto reakci ze zadaných hodnot a vysvětlete, co výsledná hodnota prozrazuje o tepelném zabarvení reakce – je reakce exotermická/endotermická?

Řešení:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \sum \Delta_f H^\circ \text{ produktů} - \sum \Delta_f H^\circ \text{ výchozích látek} = \\ &= -635,3 + (-393,5) - (-1207) = \mathbf{178,2 \text{ kJ mol}^{-1}}\end{aligned}$$

**Jelikož je  $\Delta_r H^\circ$  výrazně větší, než nula, reakce je endotermická (spotřebovává teplo).**

- b) Vypočítejte standardní reakční Gibbsovu energii  $\Delta_r G^\circ$ , ze znalosti standardní reakční entropie  $\Delta_r S^\circ = 160,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  při teplotě 25 °C. Je reakce vratným/nevratným dějem? Bude reakce probíhat samovolně?

Řešení:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 178,2 \text{ kJ mol}^{-1} - 298,15 \cdot 160,6 \cdot 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= \mathbf{130 \text{ kJ mol}^{-1}}\end{aligned}$$

Ze zadané **kladné** hodnoty standardní reakční entropie vyplývá, že reakce je nevratným dějem; entropie systému poroste (z jednoho molu pevné látky, vzniká jeden mol pevné látky a jeden mol plynu (celkově 2 moly produktů)). Nevratnost tohoto děje vyplývá již ze samé podstaty reakce – vznikající plyn by se chtěl jen těžko vrátit zpět a reagovat zpětnou reakcí s pevnou látkou – „laicko-molekulární vysvětlení nevratnosti děje“.

Při teplotě 25 °C reakce nebude probíhat samovolně, jelikož vypočtená standardní reakční Gibbsova energie je větší než nula, a tedy reakce je za této teploty endergonická.

- c) Při jaké teplotě bude reakce probíhat samovolně? Jaká bude rovnovážná konstanta reakce při této teplotě?

Řešení:

Vydeme z rovnice  $\Delta_r G^\circ = \Delta_f H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ ,

Samovolně bude reakce probíhat, jestliže  $\Delta_r G^\circ \leq 0$ . Musíme tedy najít takovou teplotu, při které budou výchozí látky v rovnováze s produkty. Tedy  $\Delta_r G^\circ = 0$ :

$$\begin{aligned}0 &= \Delta_f H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ T\Delta_r S^\circ &= \Delta_f H^\circ \\ T &= \frac{\Delta_f H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{178,2 \text{ kJ mol}^{-1}}{160,6 \cdot 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 1109,6 \text{ K} \\ t \text{ (}^\circ\text{C)} &= 1109,6 \text{ K} - 273,15 = \mathbf{836,4 \text{ }^\circ\text{C}}\end{aligned}$$

**Reakce bude probíhat samovolně při teplotě vyšší, jak 836,4 °C, kdy je reakce exergonická.**

Rovnovážná konstanta při této teplotě musí být rovna 1, jelikož za tohoto předpokladu  $\Delta_r G^\circ = 0$ , jsme výpočet provedli. Ale lze to i spočítat:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K.$$

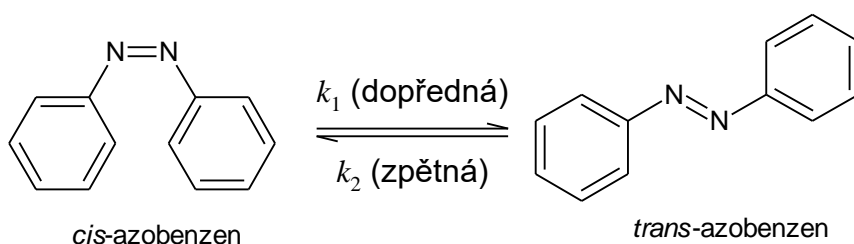
Dosadíme do rovnice za  $\Delta_r G^\circ = 0$ , rovnici upravíme:

$$0 = -RT \ln K / : (RT); \cdot (-1)$$

$$0 = \ln K, \text{ odlogaritmuje: } e^0 = e^{\ln K} \text{ a dostaneme: } \mathbf{1 = K}.$$

**2. Azobenzen je dusíkatá aromatická látka, existující ve dvou izomerech jako *cis*- a *trans*-azobenzen. Termodynamicky více stabilní (o 50 kJ mol<sup>-1</sup>) je *trans*-azobenzen.**

Měřením série absorpčních spekter v UV-vis oblasti v čase, byla zjištěna řada rychlostních konstant izomerizace azobenzenu z jeho *cis*-formy na *trans*-azobenzen za různých teplot (v rozsahu 20–45 °C). Izomerizace azobenzenu probíhá kinetikou 1. řádu.



**Arrheniova rovnice:**

$k = A e^{-E_a/RT}$ , kde  $A$  je tzv. předexponenciální nebo též frekvenční faktor,  $E_a$  – aktivační energie,  $R$  – molární plynová konstanta 8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>,  $T$  – termodynamická teplota.

Předexponenciální faktor  $A$  je empirická konstanta mezi teplotou a rychlostní konstantou, který dává do souvislosti počet srážek za jednotku času, které mají správnou orientaci k reakci a  $e^{-E_a/RT}$  je pravděpodobnost, že daná srážka bude mít dostatečnou energii k překonání aktivační bariéry.

Teplota / °C	Teplota / K	$\frac{1}{T} / \text{K}^{-1}$	$k / \text{s}^{-1}$	$\ln k$
20	293,15	0,00341	$4,74 \cdot 10^{-7}$	-14,56
25	298,15	0,00335	$1,09 \cdot 10^{-6}$	-13,73
35	308,15	0,00325	$3,35 \cdot 10^{-6}$	-12,61
45	318,15	0,00314	$1,17 \cdot 10^{-5}$	-11,36

- a) Vypočtete aktivační energii izomerizace azobenzenu a předexponenciální faktor z Arrheniovy rovnice vynesemím závislosti  $\ln k$  na  $\frac{1}{T}$ . Proložení naměřených dat křivkou (lineární regresi) získáte předexponenciální faktor (jako posunutí, „intercept“) a aktivační energii izomerizace azobenzenu (směrnice, „slope“).

Řešení:

Regresní analýzou jsme dospěli k rovnici (lze analyzovat v programu Excel):

$$y = 26,26909 - 11965,94x \quad (y = a + bx), \text{ tedy dle Arrheniovy rovnice:}$$

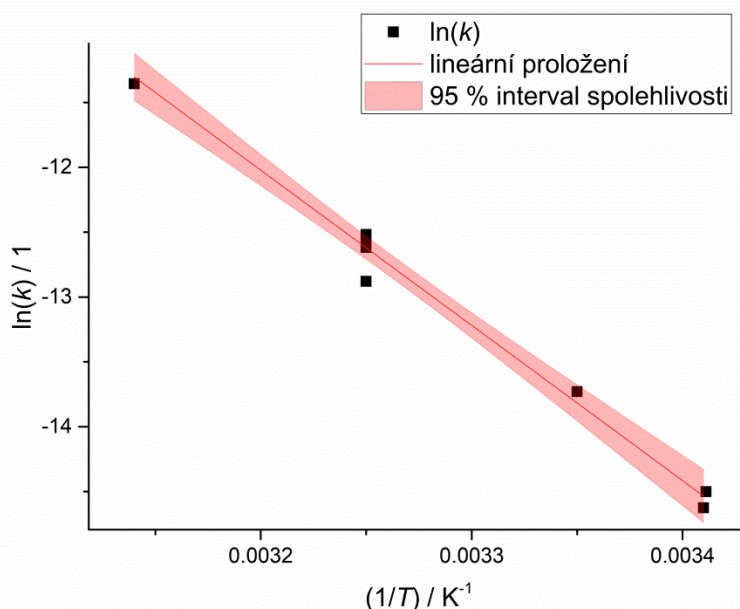
$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

$$\ln k = 26,26909 - 11965,94 \cdot \frac{1}{T}$$

$$\ln A = 26,26909, \text{ odlogaritmováním získáme: } A = 2,56 \cdot 10^{11} \cong 3 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}.$$

Hodnotu  $E_a$  získáme vynásobením  $-R$ , tedy  $E_a = -R \cdot \text{směrnice}$ :

$$E_a = -8,314 \cdot (-11965,94) = 99484 \cong 99,5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ tj. energie potřebná k překonání energetické bariéry izomerizace z } cis\text{- na } trans\text{-azobenzen.}$$



- b) Ze zadané hodnoty  $\Delta_r G^\circ = -50 \text{ kJ mol}^{-1}$  (za předpokladu její konstantnosti s teplotou) vypočtete rovnovážnou konstantu izomerizace azobenzenu  $K$  (z *cis*- na *trans*-izomer) při teplotě 20 °C a 45 °C.

Řešení:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K / : (RT); \cdot (-1)$$

$$-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = \ln K$$

$$\text{pro } 20^\circ\text{C: } -\frac{-50000}{8,314 \cdot 293,15} = \ln K; \ln K = 20,5149, K \cong 8,1 \cdot 10^8 / 1$$

$$\text{pro } 45^\circ\text{C: } -\frac{-50000}{8,314 \cdot 318,15} = \ln K; \ln K = 18,9029, K \cong 1,6 \cdot 10^8 / 1$$

Porovnáním vypočtených konstant je zjevné, že při vyšší teplotě se snižuje rovnovážná konstanta, tzn., že s vyšší teplotou v rovnováze přibude *cis*-izomeru.

- c) Ze znalosti rovnovážné konstanty a rychlostní konstanty pro izomerizaci azobenzenu z *cis*- na *trans*-izomer, vypočítejte zpětnou rychlostní konstantu izomerizace azobenzenu z *trans*- na *cis*-izomer při obou teplotách.

$$K = \frac{a_{trans}}{a_{cis}}$$

Řešení:

Rychlosti dopředné a zpětné reakce se budou v rovnováze rovnat  $\vec{v} = \vec{v}$ , tedy budou se rovnat součiny rychlostních konstant a koncentrací (aktivit) látek:

$$k_1 c_{cis} = k_2 c_{trans}$$

$$K = \frac{c_{trans}}{c_{cis}} = \frac{k_1}{k_2}$$

Zpětná rychlostní konstanta při 20 °C:

$$K = \frac{k_1}{k_2} / : K, \cdot k_2$$

$$k_2 = \frac{k_1}{K} = \frac{4,74 \cdot 10^{-7}}{8,1 \cdot 10^8} \cong 5,9 \cdot 10^{-16} \text{ s}^{-1}$$

Zpětná rychlostní konstanta při 45 °C:

$$k_2 = \frac{k_1}{K} = \frac{1,17 \cdot 10^{-5}}{1,6 \cdot 10^8} \cong 7,3 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$$

Při porovnání rychlostních konstant je patrné, že rychlost zpětné reakce z *trans*-azobenzenu na *cis*-azobenzen je významně ( $K \times$ ) menší než reakce dopředné (z *cis*- na *trans*-azobenzen). Rychlost zpětné reakce roste se zvyšující se teplotou, to koresponduje s nižší rovnovážnou konstantou izomerizace *cis*-azobenzenu. Znamená to, že více molekul má dost energie k překonání energetické bariéry.

### 3. Co je to reakční mechanismus?

Reakční mechanismus je sled elementárních reakcí, které vedou od výchozích látek k produktům a odpovídají pozorované rychlostní rovnici.

#### **4. Jak se dá reakční mechanismus studovat?**

Reakční mechanismus můžeme studovat pozorováním kinetiky jednotlivých molekulárních species – jak rychle a s jakou pravděpodobností konkrétní species přechází v jiné species. Zpravidla se tak děje měřením časových změn koncentrací látek pomocí různých analytických technik.

#### **5. Vysvětlete rozdíl mezi rychlostí chemické reakce a rychlostní konstantou.**

Odpověď: Rychlost chemické reakce je změna rozsahu reakce (koncentrace látek dělena stechiometrickým koeficientem) v čase. Rychlostní konstanta je nezávislá na rozsahu reakce (koncentracích látek).

#### **6. Jaký je celkový řád reakce, jestliže se jedná o reakci prvního řádu vůči A a prvního řádu vůči B?**

Odpověď: druhý řád

#### **7. Jaký je řád reakce, jestliže reakční rychlost je popsána vztahem $v = \frac{c_A \cdot c_B^2}{1 - c_A}$ . Může se jednat o elementární reakci?**

Řád reakce není definován, jelikož se jedná o elementární reakci s komplikovanou reakční rovnicí. Elementární reakce musí být uni, bi, maximálně trimolekulární, a tomu musí odpovídat rychlostní rovnice. Zadaná rovnice neodpovídá kinetice 1., 2. nebo 3. řádu a tudíž nemůže být elementární.

**8. Reakce probíhá z eduktů (E) přes meziprodukt (M) na produkt (P); žádné jiné meziprodukty v cestě nejsou.**

**a) Kolik je při cestě z E do P tranzitních stavů?**

**b) Kolik je při cestě z E do P elementárních reakčních kroků?**

**c) Jak bude vypadat cesta z P do E?**

Řešení: a) 2, b) 2, c) Půjde přes stejné dva tranzitní stavy a stejný meziprodukt, protože reakce jsou elementární a platí princip mikroskopické reverzibility.

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

Řešení:  $v = \frac{d\xi/V}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$

$$v = -\frac{1}{1} \frac{dc_A}{dt}; v = -\frac{1}{2} \frac{dc_B}{dt}; v = +\frac{1}{3} \frac{dc_C}{dt}$$

**10. Jaký je pro následující rovnici rychlostní zákon reakce?  $A + B \rightarrow C$**

Řešení: Nemáme informaci o tom, že by reakce byla elementární, a tedy nemůžeme rychlostní rovnici stanovit, protože pro neelementární reakce se musí rychlostní reakce vypořádat.

**11. Jaký je pro následující rovnici rychlostní zákon reakce, je-li elementární?**



Řešení:  $v = k c_A c_B$

**12. Rozklad ethanolu v lidském organismu je složitým sledem biochemických reakcí. Formálně jej však můžeme popsat jedinou reakcí nultého řádu. Rychlostní konstanta je 0,1 g/hod. na kilogram hmotnosti osoby. Za jak dlouho se po vypití půllitru desetistupňového piva odbourá veškerý alkohol u osoby vážící 60 kg? Předpokládejte, že v půllitru je 12 g ethanolu. Místo obvyklé definice koncentrace považujte v tomto příkladě za „koncentraci“ počet gramů ethanolu na 1 kilogram hmotnosti člověka.**

Řešení:

Počáteční hmotnostní koncentrace je  $c_{A0} = 12/60 = 0,2$  g/kg.

Vyjdeme ze vztahu:

$$c_A = c_{A,0} - kt_{\text{kon}}$$

$$0 = c_{A,0} - kt_{\text{kon}}$$

$$t_{\text{konec}} = \frac{c_{A,0}}{k} = \frac{0,2}{0,1} = 2 \text{ hod.}$$