

Cvičení č. 12 a 13 (některé úlohy mohou být probrány ve 13. cvičení)

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?

$$\Delta_f H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ \text{ produktů} - \sum \Delta_f H^\circ \text{ výchozích látek}$$

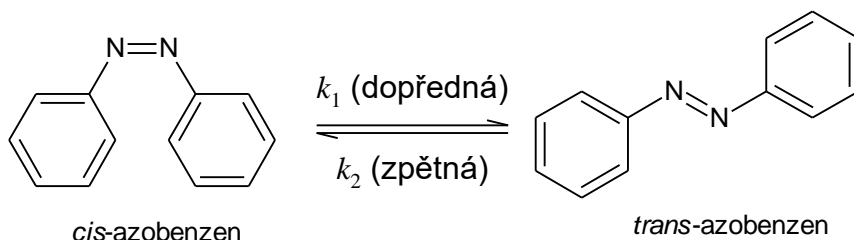
- b) Vypočítejte standardní reakční Gibbsovu energii  $\Delta_r G^\circ$ , ze znalosti standardní reakční entropie  $\Delta_r S^\circ = 160,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  při teplotě 25 °C. Je reakce vratným/nevratným dějem? Bude reakce probíhat samovolně?

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

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

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:**  $k = Ae^{-E_a/RT}$ , kde  $A$  je tzv. předexponenciální nebo též frekvenční faktor,  $E_a$  – aktivační energie,  $R$  – molární plynová konstanta  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $T$  – 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 regrese) získáte předexponenciální faktor (jako posunutí, „intercept“) a aktivační energii izomerizace azobenzenu (směrnice, „slope“). *Postup vnesení závislosti bude probrán v hodině, poté vám bude získaná regresní rovnice sdělena.*
- 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.
- c) Ze znalosti rovnovážné konstanty a rychlostní konstanty pro izomerizaci azobenzenu z *cis*- na *trans*-izomer, vypočtete zpětnou rychlostní konstantu izomerizace azobenzenu z *trans*- na *cis*-izomer při obou teplotách.

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

Zpětná rychlostní konstanta při 20 °C:

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

**3. Co je to reakční mechanismus?**

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

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

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

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?

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?

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

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

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



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.