

C7790

Počítačová chemie a molekulové modelování I

C7800 Počítačová chemie a molekulové modelování I - cvičení

5. Rovnováha & kinetika

Petr Kulhánek

kulhanek@chemi.muni.cz

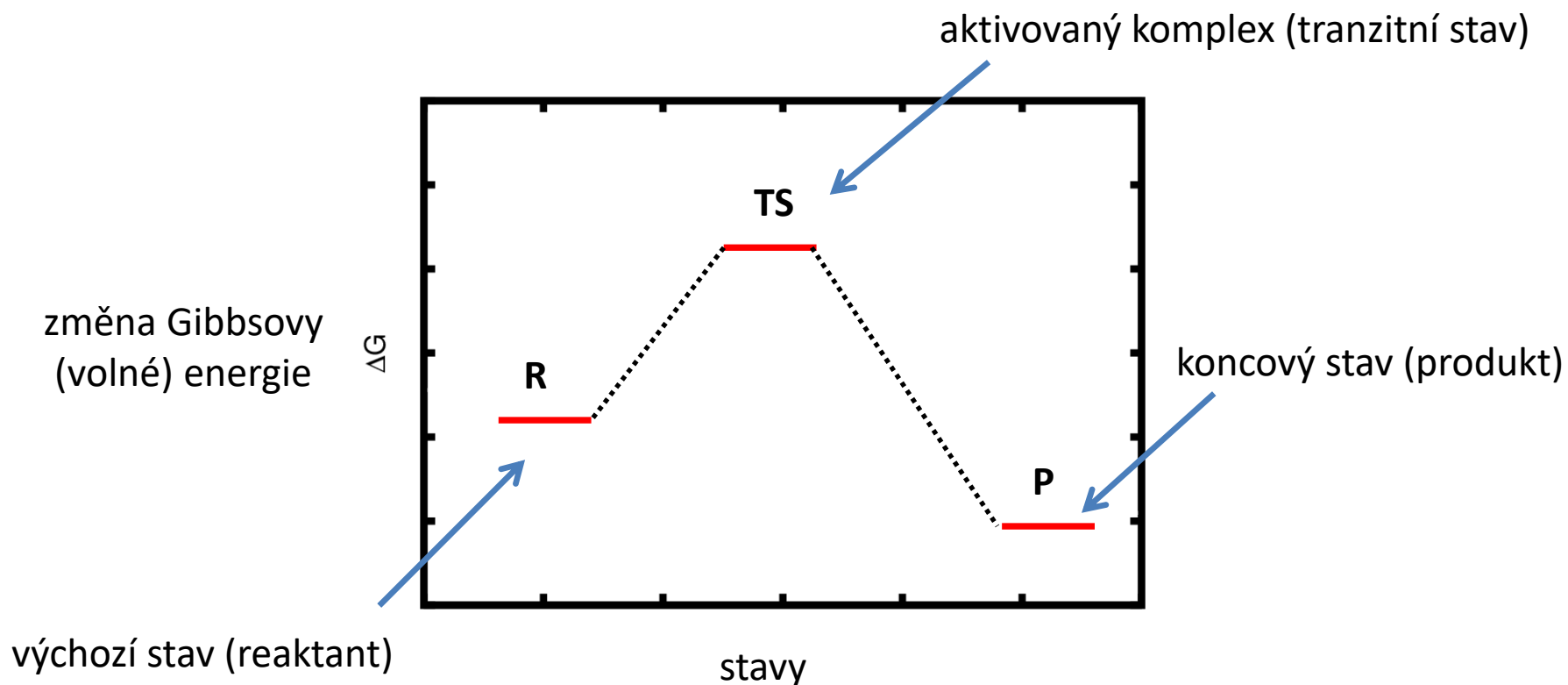
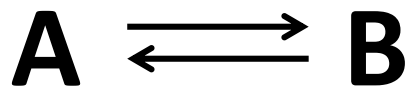
Národní centrum pro výzkum biomolekul, Přírodovědecká fakulta
Masarykova univerzita, Kotlářská 2, CZ-61137 Brno

Termodynamika

- Rovnováha - složení reakční směsi
-

Aneb co byste již měli znát

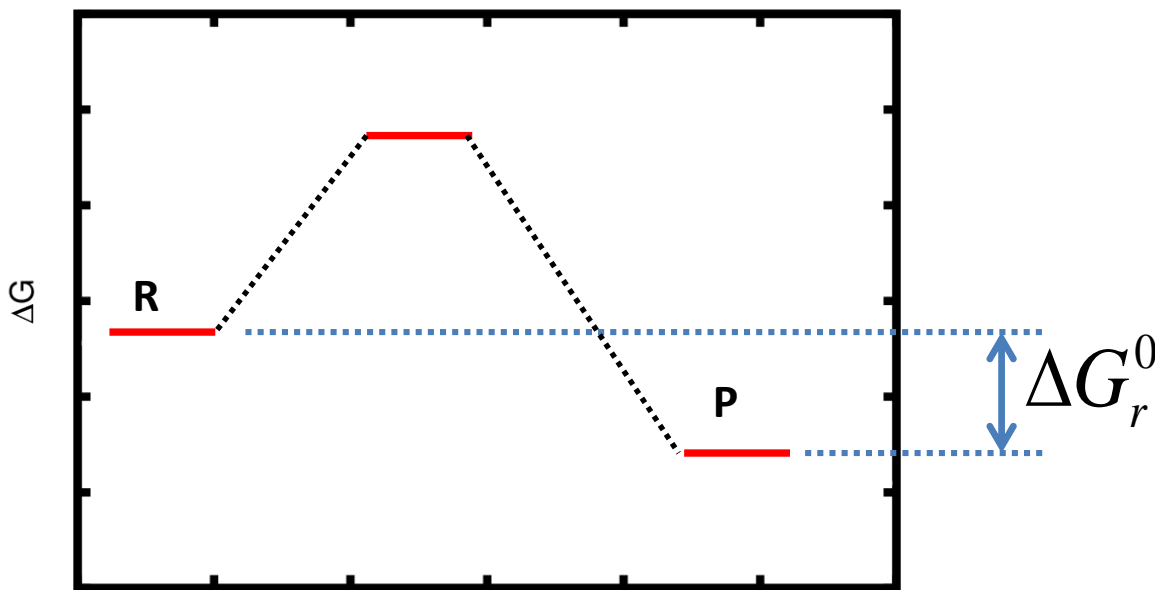
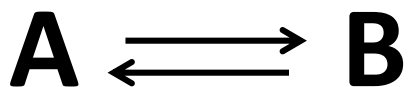
Termodynamika chemického procesu



Gibbsova (Helmholtzova, volná) energie systému je důležitou termodynamickou vlastností systému. Jedná se o **stavovou funkci**.

Rovnováha

Jak je definována rovnováha?



standardní reakční Gibbsova energie

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

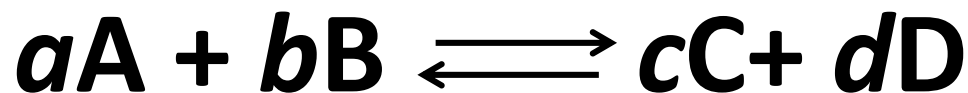
rovnovážná konstanta

$$K = \frac{\{B\}_r}{\{A\}_r} \approx \frac{[B]_r}{[A]_r}$$

aktivity koncentrace
za rovnováhy

R – univerzální plynová konstanta, T – absolutní teplota

Rovnováha obecně



$$K = \frac{\{C\}_r^c \{D\}_r^d}{\{A\}_r^a \{B\}_r^b} \approx \frac{[C]_r^c [D]_r^d}{[A]_r^a [B]_r^b} = \prod_i [X_i]_r^{\nu_i}$$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K = c\Delta G_C^0 + d\Delta G_D^0 - (a\Delta G_A^0 + b\Delta G_B^0)$$

např. standardní slučovací Gibbsova energie

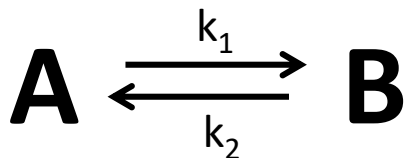
Jak jsou definovány standardní slučovací Gibbsovy energie?
Jaké referenční stavy jsou použity?

Kinetika

- **Vývoj chemického systému v čase
(do ustanovení rovnováhy)**

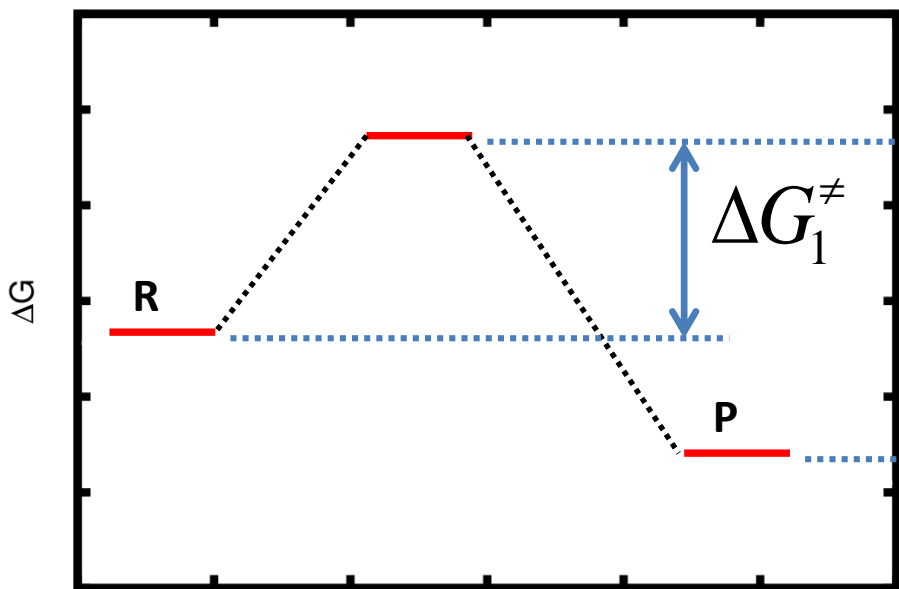
Aneb co byste již měli znát

Kinetika



Eyringova rovnice

standardní aktivační Gibbsova energie



$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

transmisní koeficient
(v ideální situaci 1)

rychlostní konstanta

rychlost reakce

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

R – univerzální plynová konstanta, T – absolutní teplota, h – Planckova konstanta,
 k_B – Boltzmannova konstanta

TST – Teorie aktivovaného komplexu

- Podstata teorie?
- Co je to elementární reakce?
- Co je to řád reakce?



Rozsah reakce

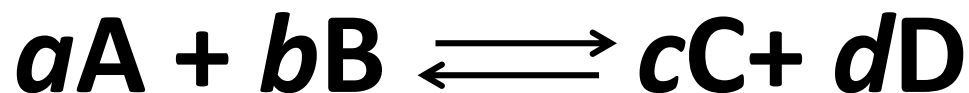
Rozsah reakce ξ je definován jako změna látkového množství dané látky v poměru k jejímu stechiometrickému koeficientu:

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$$

Znaménková konvence:

koncový stav – kladná hodnota
výchozí stav – záporná hodnota

Příklad:



Počáteční stav: $n_{0,A}$; $n_{0,B}$

$$\xi = \frac{n_A - n_{0,A}}{-a} = \frac{n_B - n_{0,B}}{-b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}$$

Rozsah reakce usnadňuje výpočet složení směsi v rovnováze nebo v průběhu chemické přeměny.

Závěr

- Popis rovnováhy a kinetiky chemických procesů je důležitý v celé řadě aplikací (Jaké?).
- Rovnováhu i kinetiku je možné kvantifikovat pomocí jedné termodynamické veličiny a to změny volné energie, kterou je možné určit buď experimentálně nebo ji spočítat pomocí metod výpočetní chemie.

Domácí úkoly

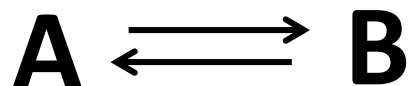


Opakování / k zamyšlení ...

- Jaký význam má reakční Gibbsova energie?
- Pokud je reakce endoergická bude probíhat spontánně?
- Co je to aktivační Gibbsova energie a jaký má význam?

Domácí úloha I

1. Určete rovnovážné složení reakční směsi za standardních podmínek pro níže uvedenou reakci za předpokladu, že standardní Gibbsova reakční energie je 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 a 10 kcal/mol. Výchozí látkové množství látky A je 0,001 mol. Objem reakční směsi, který je během reakce neměnný, je 1 litr. Dále určete rozsah reakce a poměr koncentrací látky B k látce A. Výsledky diskutujte.

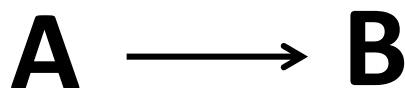


2. Určete rovnovážné složení reakční směsi za standardních podmínek pro níže uvedenou reakci za předpokladu, že standardní Gibbsova reakční energie je 10 kcal/mol. Výchozí látkové množství látky A je 0,001 mol a látky B je 10^{-5} mol. Objem reakční směsi, který je během reakce neměnný, je 1 litr. Určete rozsah reakce.



Domácí úloha II

1. Určete kolikrát se níže uvedená reakce zpomalí pokud se aktivační Gibbsova energie zvýší o 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 a 10 kcal/mol. Uvažujte standardní podmínky. Výsledky diskutujte.



2. Jaký bude rozdíl mezi Helmholtzovou a Gibbsovou volnou reakční energií pro reakci, při které je změna objemu reakční soustavy zanedbatelná?

**k řešení použijte
tabulkový kalkulátor**