

VÝUKA

ŠKOLNÍ POKUSY K TÉMATU SPONTÁNNÍ ENDOTERMICKÉ REAKCE

JAN ČIPERA^a, ZDENĚK MIČKA^b, MARTIN BÍLEK^c,
JIŘÍ BANÝR^d a LUBOR SVOBODA^e

^aKatedra učitelství a didaktiky chemie, ^bKatedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 2030, 128 40 Praha 2, ^cKatedra chemie, Pedagogická fakulta, Vysoká škola pedagogická, V. Nejedlého 573, 500 03 Hradec Králové, ^dKatedra chemie, Pedagogická fakulta, Univerzita Karlova, M. D. Rettigové 4, 116 39 Praha 1, ^eKatedra chemie a didaktiky chemie, Zemědělská fakulta, Jihočeská univerzita, Studentská 11, 370 05 České Budějovice

Došlo dne 18.X.1999

Klíčová slova: výuka chemie, spontánní endotermické reakce

Obsah

1. Úvod
2. Obecná východiska pro školní pokusy k tématu spontánní endotermické reakce a výběr vhodných reakcí
3. Reakce $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ s $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ jako modelový příklad spontánní endotermické reakce
4. Závěr

1. Úvod

Spontánnost chemických reakcí, které probíhají za konstantní teploty a tlaku, lze předpovědět z výpočtu změny Gibbsovy energie (ΔG) (cit.¹). Ta je závislá na změně entalpie (ΔH), tj. na reakčním teplu a na změně entropie systému (ΔS), v níž je zahrnuta jak entropie jednotlivých sloučenin, tak i další faktory, jako je počet a skupenství výchozích a vzniklých částic. Závislost mezi změnami Gibbsovy energie, entalpie a entropie lze vyjádřit vztahem

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

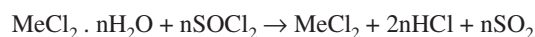
kde Δ představují rozdíl uvedených stavových veličin mezi konečným a výchozím stavem a indexy ⁰ znamenají, že hodnoty jsou vztaženy na standardní podmínky (25 °C; 0,1MPa; koncentrace výchozích látek v jednotkách mol).

Reakce za standardních podmínek probíhají spontánně jen v případě, že hodnota jejich ΔG^0 je záporná. Dlouhou dobu se předpokládalo, že spontánně mohou probíhat pouze exotermická reakce ($\Delta H^0 < 0$). Až J. Gibbs ukázal, že spontánně může probíhat i endotermický chemický děj ($\Delta H^0 > 0$) a to za předpokladu, že při něm dochází k výraznému vzrůstu entropie systému a že platí: $\Delta H \ll T\Delta S$. Hodnoty ΔS^0 , které lze v ně-

kterých případech zjistit z tabulek, jsou kladné a pro vznik produktů v chemické reakci příznivé, jestliže:

- a) reakce je provázena změnou skupenství pevného v kapalně či plynné nebo kapalného v plynné; zejména jestliže při reakci vznikají plynné produkty,
- b) počet molů produktů je podstatně větší než počet molů reaktantů.

První spontánní endotermickou reakci dekahydrátu síranu sodného s chloridem draselným popsal již v roce 1883 van't Hoff². Později se k tomuto problému vrátil v roce 1966 Matthues³. V didaktické oblasti se u nás problematika samovolného průběhu chemických reakcí stala v roce 1994 součástí učiva volitelného semináře pro IV. ročník gymnázií^{4,5}. Z dnes používaných učebnic, a to nejen v ČR (cit.⁵), ale i v zahraničí⁶⁻⁹, si mohou žáci tuto problematiku osvojit jen teoreticky. Na možnosti praktického využití spontánních endotermických reakcí v didaktické oblasti poukázal již v sedmdesátých letech Banýr. Ve své práci¹⁰ popsal reakce, při kterých se na krystalické chloridy některých kovů v oxidačním čísle II působí chloridem thionylu a které lze vyjádřit obecně rovnicí:



Z didaktického hlediska považuje autor za velice zajímavou zejména reakci chloridu thionylu s hexahydrátem chloridu kobaltnatého, protože její průběh je spojen se změnou barvy v důsledku změny koordinační sféry přechodného kovu. I když, jak uvádí autor, jsou uvedené reakce pro pochopení podstaty samovolně probíhajících endotermických reakcí významné, nenašly ve výuce vzhledem ke své experimentální náročnosti a aspektu bezpečnosti širší uplatnění. K problematice využití školních samovolných reakcí se u nás vrátil až v roce 1997 Bílek¹¹, který vyvinul počítačový měřicí systém pro jednoduché aplikace ve školní praxi, umožňující sledovat i teplotní změny spontánních endotermických reakcí.

V didaktické literatuře se dosud traduje, že provádění samovolných endotermických reakcí ve výuce je časově, materiálně i experimentálně náročné. Naší snahou bylo proto nalezení některých spontánně probíhajících reakcí za normální teploty, které pro jednoduchost provedení by byly vhodné pro využití ve výuce chemie.

2. Obecná východiska pro školní pokusy k tématu spontánní endotermické reakce a výběr vhodných reakcí

Na základě rozboru podmínek pro spontánní průběh endotermických reakcí a s přihlédnutím k didaktickým aspektům školní laboratorní praxe jsme vyhledávali takové pokusy, které splňují následující požadavky:

- při reakci vzniká větší počet molekul produktů oproti výchozím látkám a tím dochází k výraznému zvýšení entropie systému,
- při reakci dochází ke změně skupenství reagujících látek ve směru od pevné k plynné fázi,

- pro školní praxi se používají dostupné chemikálie a reakce vyžadují minimální materiálové zajištění (zkumavka nebo kádinka, teploměr, příp. tepelná izolace),
- průběh reakcí lze vizuálně sledovat z barevných změn nebo ze změny skupenských stavů reagujících látek,
- provedení reakcí je velmi jednoduché a odpovídá bezpečnostním hlediskům, například pouhé smísení příp. i nestechiometrických množství dvou pevných látek,
- empirické poznatky získané při provádění pokusů mohou žáci vysvětlit na základě dosud získaných vědomostí a dovedností.

Při vyhledávání vhodných pokusů jsme vycházeli z analogie se známou reakcí práškového zinku (hliníku, hořčíku) s jodem, ve které jako katalyzátor působí voda. Tuto reakci vyvolávají i některé krystalohydráty s vyšší tenzí vodní páry, než je tlak vodní páry v atmosféře. Takoveto hydráty uvolňují samovolně vodu, která pak působí jako katalyzátor dané reakce.

Podle výše uvedených požadavků na školní chemický experiment k danému tématu lze doporučit osm školních pokusů pro výuku chemie na středních, příp. i na základních školách. Jde o reakce pevného dekahydrátu uhličitanu sodného $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ nebo uhličitanu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ s následujícími látkami: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Reakce lze provádět v tepelně izolovaných zkumavkách nebo kádinkách a změny teploty lze sledovat teploměrem zasunutým do reakční směsi. Průběh těchto reakcí je přitom tak průkazný, že není nutné dodržovat stechiometrické poměry reagujících složek a tepelnou izolaci reakčních systémů.

3. Reakce $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ s $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ jako modelový příklad spontánní endotermické reakce

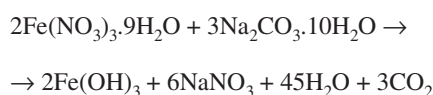
Provedení pokusu: v tepelně izolované zkumavce smícháme stechiometrická množství pevných látek $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Po promísení lze sledovat následující změny:

- a) pokles teploty na teploměru zasunutém do reakční směsi,
- b) vznik kapalné fáze obsahující tmavohnědě zbarvenou nerozpustnou látku,
- c) uvolňování plynného produktu.

Na základě pozorování těchto změn a dalších poznatků lze odvodit, že v systému:

- a) probíhá spontánní reakce, která vzhledem k poklesu teploty systému má endotermický průběh,
- b) v důsledku vyšších tenzí vodní páry krystalohydrátů dochází k uvolňování molekul vody a postupnému rozpouštění pevné fáze,
- c) vzniká tmavohnědý pevný produkt, kterým podle podmínek provedení reakce je $\text{Fe}(\text{OH})_3$ event. FeOOH ,
- d) uvolňuje se plynný produkt, který zaváděním do roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lze identifikovat jako CO_2 .

Na základě uvedených skutečností lze sestavit příslušnou chemickou rovnici:



Podstatu průběhu této reakce lze vysvětlit tím že:

- a) při ní dochází v porovnání s reagujícími látkami ke vzniku velkého počtu molekul produktů,
- b) při reakci pevných látek vznikají ve velké míře produkty kapalného a plynného skupenství. Výsledkem je výrazný nárůst entropie ΔS , takže $\Delta H < T\Delta S$.

4. Závěr

Využitelnost navržených reakcí pro proces osvojování učiva o spontánním průběhu endotermických reakcí byla ověřena v seminářích pro studenty učitelství chemie na Přírodovědecké fakultě UK v Praze, na Zemědělské fakultě JU v Českých Budějovicích a v seminářích pro žáky vybraných středních škol.

Na základě získaných zkušeností lze říci, že zařazení navržených reakcí do pedagogické praxe středních škol je přínosné a užitečné. Pokusy jsou z hlediska experimentálních i finančních požadavků nenáročná a přinášejí řadu zajímavých pozorování, ze kterých mohou studenti odvodit celou řadu poznatků i z hlediska termodynamických zákonitostí průběhu chemických reakcí.

LITERATURA

1. Brdička R., Kalousek M., Schütz A.: *Úvod do fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1972.
2. Schmidkunz H.: *Vom Berthelotschen Prinzip zur Triebkraft Chemischer Reaktionen*, PdN Chemie, Heft 11 (1982).
3. Matthues G. W. J.: *J. Chem. Ed.* 43, 476 (1966).
4. Čipera J.: *Chemie pro IV. ročník gymnazií*, 2. díl. SPN, Praha 1974.
5. Čipera J.: *Seminář a cvičení z chemie*. SPN, Praha 1987.
6. Neunfingerl F., Viehhauser M.: *Chemie I*. Bohmann Verlag, Wien 1989.
7. Häusler K.: *Chemie*. Oldenbourg, München 1989.
8. Moser A.: *Allgemeine und anorganische Chemie*. Pichler Verlag, Wien 1990.
9. Pazdro M. K., Danikiewicz W.: *Chemia dla licealistów*. Puzdro, Warszawa 1995.
10. Banýr J.: *Přírodní vědy ve škole* 8, 486 (1969–70).
11. Bílek M.: *Výuka chemie s počítačem*. Gaudeamus, Hradec Králové 1997.

J. Čipera^a, Z. Mička^b, M. Bílek^c, J. Banýr^d, and L. Svoboda^e (^a*Department of Teaching and Didactics of Chemistry,* ^b*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague,* ^c*Department of Chemistry, Pedagogical Faculty, Pedagogical University, Hradec Králové,* ^d*Department of Chemistry, Pedagogical Faculty, Charles University, Prague,* ^e*Department of Chemistry, Agriculture Faculty, South-Bohemian University, České Budějovice*): **School Experiments on Spontaneous Endothermic Reactions**

Appropriate systems illustrating spontaneous proceeding of chemical reactions are proposed for chemistry teaching purposes.