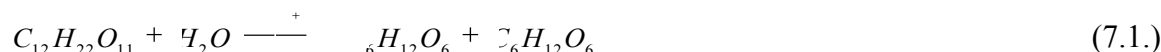


7. Chemická kinetika

7.a. Polarimetrické sledování rozkladu sacharózy v kyselém prostředí



Inverse sacharózy, která probíhá za vzniku glukózy a fruktózy:



je ve vodném prostředí za přídavku kyseliny katalyzována ionty H^+ . Reakce je pseudo I. řádu vzhledem k sacharóze a kinetická rovnice je dána výrazem:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad (7.2.)$$

kde c je koncentrace sacharózy, t čas v [s] a k rychlostní konstanta této kyselě katalyzované reakce. S ohledem na koncentraci katalyzátoru musí platit:

$$k = k_0 + k_1 [H^+] \quad (7.3.)$$

kde k_0 je rychlostní konstanta v čistém rozpouštědle (H_2O), k_1 rychlostní konstanta kyselý katalýzy a $[H^+]$ koncentrace vodíkových iontů.

Pro rychlostní konstantu k platí vztah:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \quad (7.4.)$$

kde čas t měříme od počátku reakce (tj. od okyselení roztoku), c_0 je počáteční koncentrace sacharózy a c koncentrace v čase t .

Protože roztok sacharózy je pravotočivý, zatímco ekvimolární směs glukózy s fruktosou levotočivá, můžeme v polarimetru sledovat postupné stáčení roviny polarizovaného světla. Je-li α_0 počáteční hodnota úhlu otočení, α_∞ hodnota konečná (po úplném proběhnutí reakce) a α_t hodnota v čase t , lze podíl c_0 k c ve vztahu (7.4.) nahradit zlomkem, ve kterém jsou zahrnuty změny otáčivosti. Dostaneme výraz:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (7.5.)$$

příčemž hodnotu α_∞ je možné určit buď po několika dnech, kdy je reakce prakticky ukončena, nebo výpočtem podle empirické rovnice:

$$\alpha_\infty = - [0,20695 + 0,0004c - 0,0032 \cdot 10^{-3} \cdot t] \cdot l \quad (7.6.)$$

kde c je koncentrace sacharózy v g na 100 cm^3 roztoku, t je teplota roztoku v $^\circ\text{C}$ a l je délka trubice v dm.

Upravíme-li rovnici (7.5.) na tvar:

$$t = \frac{1}{k} \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - \frac{1}{k} \ln(\alpha_t - \alpha_\infty) \quad (7.7.)$$

můžeme v grafickém znázornění závislosti t na $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ zjistit rychlostní konstantu k ze směrnice přímky.



ÚKOL: Stanovte časový průběh otáčivosti a vypočítejte rychlostní konstantu reakce při dvou různých koncentracích katalyzátoru.

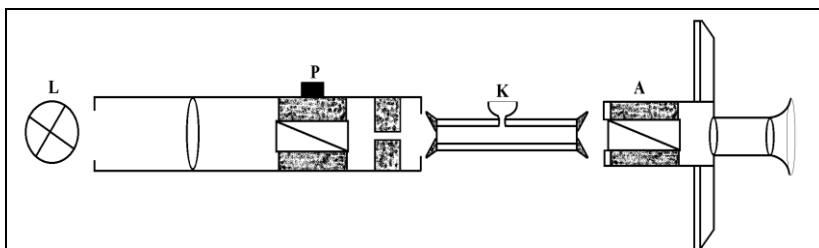
Chyb

POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Polarimetr, 2 polarimetrické kyvety o délce 2 dm, sodíková výbojka, odvažovací lodička, 2 pipety (20 cm³), odměrná baňka (100 cm³), 3 Erlenmeyerovy baňky (100 cm³), sacharosa, 4 M HCl a 2 M HCl.



POSTUP: Před měřením zapneme sodíkovou lampu, kterou necháme asi 15 minut žhavit. Připravíme zásobní roztok: navážíme 20 g sacharózy (s přesností na 0,05 g), rozpustíme ve vodě a doplníme do 100 cm³.

Pro zjištění počáteční otáčivosti smísíme 20 cm³ zásobního roztoku s 20 cm³ vody a dobře promícháme. Tímto roztokem pak naplníme polarimetrickou kyvetu. Naplněnou kyvetu vsuneme do polarimetru (viz **OBR. 11**) a měříme úhel stočení roviny polarizovaného světla tak, že zvolna otáčíme analyzátozem, až jeví obě části zorného pole polostín stejného jasu. Odpovídající údaj úhlu otočení odečítáme potom na té části stupnice, která je v úhlových stupních (ukončeno na hodnotě ±120°). Pozorování opakujeme několikrát tak, že se k hledané poloze blížíme střídavě z levé a pravé strany. Z naměřených údajů pak vypočítáme střední hodnotu.



OBR. 11: Schéma uspořádání pokusu při měření polarimetrem
L-sodíková lampa, P-polarizátor, A-analyzátor, K-kyveta s roztokem

Polarimetrickou kyvetu vyprázdníme a propláchneme destilovanou vodou. Připravíme reakční roztok v kádince smícháním 20 cm³ zásobního roztoku sacharózy a 20 cm³ 4 M HCl. Smíchání provedeme rychle a intenzivně. V tomto okamžiku současně spustíme stopky.

Takto připravenou reakční směsí kyvetu vypláchneme a naplníme. Změny v úhlu stočení roviny polarizovaného světla měříme v pětiminutových intervalech po dobu jedné hodiny a pak ještě v čase 80, 100 a 120 minut.

Obdobně připravíme roztok s použitím 2 M HCl. Otáčivosti obou reakčních směsí můžeme měřit souběžně ve vhodných časových intervalech.



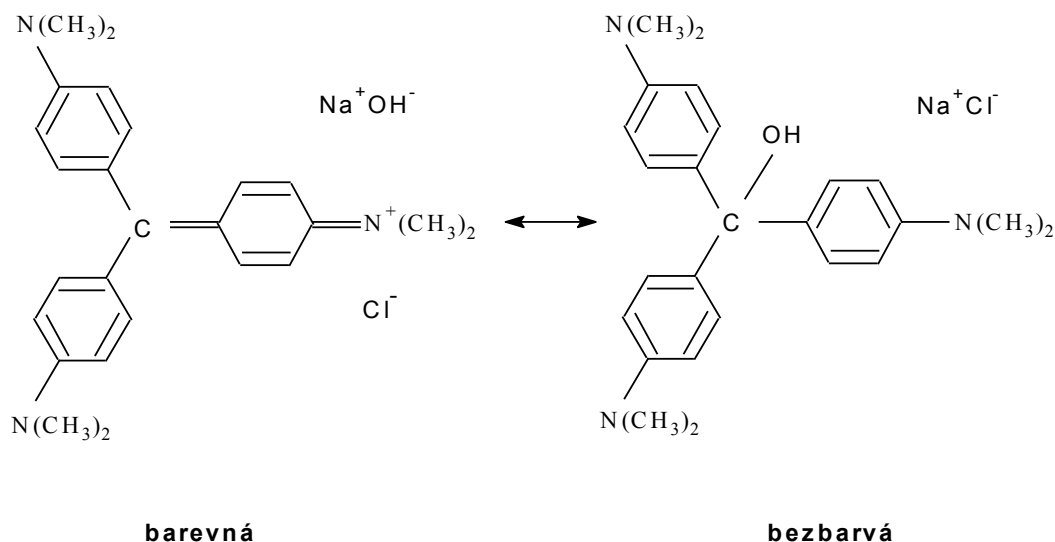
PROTOKOL: Tabulka 1 a 2: t , α_t , $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$, pro roztoky o různé koncentraci $[H^+]$.

Společný graf 1: závislost otáčivosti α_t na čase t pro různé koncentrace $[H^+]$. **Společný graf 2:** závislost t na $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ pro různé koncentrace $[H^+]$. **Dále:** Určení konstant k a jejich chyb pro obě koncentrace a diskuse jejich hodnot. Výpočet konstanty k_0 a k_1 dle vztahu (7.3.), řešením dvou rovnic o dvou neznámých.

7.b. Fotometrické studium reakční kinetiky



Intenzivně modře zbarvená forma krystalové violeti přechází při reakci s hydroxylovými ionty (v zásaditém prostředí) na bezbarvou neutrální formu.



Reakční rychlost je určena kinetickou rovnicí ve tvaru:

$$v = - \frac{d[VIOL]}{dt} = k [OH^-]^p \cdot [VIOL]^r \quad (7.8.)$$

kde k je celková rychlostní konstanta reakce, $[VIOL]$ je koncentrace kationtové formy krystalové violeti a $[OH^-]$ koncentrace hydroxidu. p a r jsou řády reakce vzhledem k příslušným reagujícím iontům. V alkalickém prostředí, kde $[OH^-]_0 \gg [VIOL]_0$ (index 0 označuje výchozí koncentrace), se $[OH^-]$ v průběhu reakce prakticky nemění a zahrnujeme ji do rychlostní konstanty. Pro reakční rychlost pak platí rovnice ve tvaru:

$$- \frac{d[VIOL]}{dt} = k' [VIOL]^p \quad (7.9.)$$

kde

$$k' = k [OH^-]^p \quad (7.10.)$$

Takto definovaná konstanta k' bude tedy závislá na $[OH^-]$. Za předpokladu, že by řád reakce byl $p = 1$ resp. $p = 2$ získáme integrací rovnice (7.9.) řešení:

$$[VIOL]_t = [VIOL]_0 \cdot \exp(-k' \cdot t) \quad \text{resp.:} \quad [VIOL]_t = \frac{[VIOL]_0}{1 + k' \cdot t \cdot [VIOL]_0} \quad (7.11.)$$

které můžeme převést do lineárního tvaru:

$$\ln[VIOL]_t = \ln[VIOL]_0 - k' \cdot t \quad \text{resp.:} \quad 1/[VIOL]_t = 1/[VIOL]_0 + k' \cdot t \quad (7.12.)$$

Dle tvaru grafických závislostí lze rozhodnout, zda je dílčí řád p roven 1 nebo 2.

Pro závislost rychlostní konstanty k na iontové síle I platí rovnice:

$$\log k = \log k_0 - 1,02 \cdot z_a \cdot z_b \cdot \sqrt{I} \quad (7.13.)$$

kde z_a a z_b jsou náboje reagujících částic a k_0 je rychlostní konstanta reakce při iontové síle rovné nule.



ÚKOL: Určete řády reakce vzhledem k jednotlivým iontům, stanovte rychlostní konstanty reakce k' a k . Ze závislosti rychlostní konstanty k na iontové síle ověřte náboje reagujících částic a určete rychlostní konstantu k_0 .



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: $0,5 \cdot 10^{-4}$ M roztok krystalové violeti, $0,1$ M NaOH, 1 M KNO₃, 6 odměrných baněk (25 cm^3), 3 kádinky (50 cm^3), 2 dělené pipety (5 cm^3), dělená pipeta (10 cm^3), spektrofotometr s příslušenstvím, stopky.



POSTUP: Pracujeme při teplotě laboratoře, která se nesmí během pokusu znatelně měnit. Pro sestavení kalibrační křivky krystalové violeti odpipetujeme postupně 1, 2; 3, 4 a 5 cm^3 zásobního roztoku violeti do 25 cm^3 odměrných baněk a doplníme destilovanou vodou. Změříme absorbanci těchto roztoků při vlnové délce 574 nm . Důležitý je zejména údaj pipetovaného objemu $y \text{ cm}^3$ zásobního roztoku krystalové violeti, který jsme použili na přípravu roztoku vykazujícího absorbanci v rozmezí $0,7-0,9$.

1. Sledování časového průběhu reakce pro různé koncentrace OH⁻.

- Dvojnásobné množství ($2y \text{ cm}^3$) zásobního roztoku krystalové violeti zředíme na 25 cm^3 vodou a smísíme s 25 cm^3 $8 \cdot 10^{-3}$ M NaOH, který jsme si připravili ze zásobního roztoku hydroxidu. Měříme změnu absorbance (odbarvování) vzniklé reakční směsi při 574 nm v třiminutových intervalech po dobu 30 minut. Čas měříme od okamžiku smísení roztoků.
- Měření opakujeme s použitím 25 cm^3 $1,6 \cdot 10^{-2}$ M NaOH.

3. Sledování časového průběhu reakce pro různou iontovou sílu a konstantní koncentraci NaOH. 25 cm^3 roztoku krystalové violeti o stejné koncentraci jako v měření 1a smísíme s 25 cm^3 roztoku, který obsahuje NaOH a KNO₃ (k nastavení iontové síly) v těchto koncentracích:

- $1,6 \cdot 10^{-2}$ M NaOH a $4 \cdot 10^{-2}$ M KNO₃
- $1,6 \cdot 10^{-2}$ M NaOH a $1,2 \cdot 10^{-1}$ M KNO₃
- $1,6 \cdot 10^{-2}$ M NaOH a $2 \cdot 10^{-1}$ M KNO₃

Pokles absorbance reakčních směsí sledujeme analogicky jako v případě 1a.



VYHODNOCENÍ: Provedeme regresi Kalibračního grafu 1 (vhodnou regresní závislostí by měla být přímka). S použitím parametrů regrese kalibrační křivky přepočteme všechny naměřené absorbance na koncentrace.

1. OVĚŘENÍ ŘÁDŮ REAKCE.

Stanovení řádu reakce vzhledem ke krystalové violeti (p). Použijeme výsledky experimentu 1a,b. Do Společného grafu 2 vyneseme experimentální závislost $\ln \frac{I}{I_0} \tau$ na čase t pro obě koncentrace $[OH^-]$. Do Společného grafu 3 vyneseme obdobně experimentální závislosti $1/\frac{I}{I_0} \tau$ na čase t . U těchto dvou dvojic závislostí (srovnej vztahy (7.12.)) provedeme lineární regrese a rozhodneme, jaká hodnota řádu p pozorované kinetice lépe vyhovuje. Ze směrnic vhodnější dvojice určíme rychlostní konstanty k' pro obě koncentrace $[OH^-]$.

Stanovení řádu reakce vzhledem k $[\text{OH}^-]$ (r): Ze známých koncentrací $[\text{OH}^-]$ a konstant k' sestavíme soustavu dvou rovnic typu (7.10.) o dvou neznámých r a k . Soustavu rovnic vyřešíme a vypočítanou hodnotu r zaokrouhlíme na celé číslo. Toto přirozené číslo zpětně dosadíme do výchozí soustavy rovnic a vypočítáme upřesněnou hodnotu konstanty k pro experiment **1a** a **1b**.

2. STANOVENÍ VLIVU IONTOVÉ SÍLY.

Použijeme výsledky experimentu **1b** a **2a,b,c**. Spočítáme iontovou sílu I ve všech reakčních směsích (viz vztah (6.5.)). Do Společného grafu 4 vyneseme experimentální závislost $\ln \frac{1}{I} \text{OL} \tau$ resp. $1/\frac{1}{I} \text{OL} \tau$ na čase t pro všechny experimenty **1b** a **2a,b,c**. Provedeme lineární regrese a určíme rychlostní konstanty k' pro $[\text{OH}^-] = 0,008M$. Vypočítáme hodnoty konstant k . Do Grafu 5 vyneseme hodnoty $\log k$ v závislosti na \sqrt{I} . Z parametrů lineární regrese této závislosti (viz (7.13.)) získáme hodnotu k_0 a součin $z_A \cdot z_B$, který srovnáme s předpokládanou hodnotou náboje reagujících částic dle chemické reakce.



PROTOKOL: Tabulka 1: hodnoty koncentrace a absorbance krystalové violeti pro kalibrační graf. **Graf 1:** kalibrační graf. **Tabulka 2-3:** pro experiment **1a,b**: hodnoty $t, A_t, \frac{1}{I} \text{OL} \tau, \ln \frac{1}{I} \text{OL} \tau, 1/\frac{1}{I} \text{OL} \tau$. **Společný graf 2 a 3:** viz vyhodnocení. **Tabulka 4:** pro experiment **1b; 2a,b,c**: hodnoty $t, A_t, \frac{1}{I} \text{OL} \tau$ a $\ln \frac{1}{I} \text{OL} \tau$ (resp. $1/\frac{1}{I} \text{OL} \tau$). **Společný graf 4:** viz vyhodnocení. **Tabulka 5:** pro každý experiment: $[\text{OH}^-], I, \sqrt{I}, k', k, \log k$. **Graf 5:** závislost $\log k$ na \sqrt{I} . **Dále:** Řád reakce p, r . Zjištěné hodnoty k_0 a součin $z_A \cdot z_B$.

7.c. Zmýdelnění ethylesteru kyseliny octové.



Zmýdelnění ethylesteru kyseliny octové je reakce s celkovou kinetikou druhého řádu a probíhá podle rovnice:



Rychlost této reakce (pokud se koncentrace výchozích látek od sebe příliš neliší) je dána vztahem:

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (7.15.)$$

kde a je počáteční koncentrace esteru, b počáteční koncentrace hydroxidu a x koncentrace vzniklých octanových iontů v čase t . Řešení kinetické rovnice (7.15.) vede k výrazu:

$$k = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \quad (7.16.)$$

Protože jsou při reakci pohyblivé OH^- ionty nahrazovány méně pohyblivými octanovými ionty, můžeme průběh reakce sledovat měřením vodivosti reakční směsi. Koncentrace Na^+ iontů zůstává při reakci konstantní a je rovna počáteční koncentraci OH^- iontů.

Koncentraci vznikajících volných octanových iontů vypočítáme podle vztahu:

$$x = \frac{\kappa_b - \kappa}{\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{Ac}^-}} \quad (7.17.)$$

kde κ_b je specifická vodivost roztoku hydroxidu na počátku a κ specifická vodivost reakční směsi v čase t . λ_i je molární iontová vodivost OH^- resp. Ac^- iontů. Acetátový i hydroxidový anion jsou součástí silného elektrolytu s ionty Na^+ , proto můžeme nahradit vodivosti λ_i hodnotami λ_i' z **TABULKY XII**. Počáteční koncentraci hydroxidu volíme v nadbytku vůči esteru, aby došlo reakcí k jeho úplnému spotřebování.

Závislost rychlostní konstanty na teplotě vyjadřuje Arrheniova rovnice:

$$k = A \cdot \exp\left(-E_A / RT\right) \quad (7.18.)$$

kde E_A je aktivační energie a A frekvenční faktor. Obě hodnoty je možné získat ze směrnice a úseku regresní přímky lineárního tvaru Arrheniovy rovnice:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7.19.)$$

Frekvenční faktor A souvisí s aktivační entropií ΔS_A dle vztahu:

$$A = \frac{e \cdot k_b \cdot T}{h} \exp\left(\Delta S_A / R\right) = 5,664 \cdot 10^{10} T \cdot \exp\left(\Delta S_A / R\right) \quad (7.20.)$$

přičemž e je základ přirozených logaritmů (2,7182818), h Planckova konstanta ($6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$), k_b Boltzmanova konstanta ($1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)



ÚKOL: Stanovte rychlostní konstantu zmydelnění ethylesteru kyseliny octové hydroxidem při třech teplotách. Koncentrační změny sledujte měřením vodivosti roztoku. Vypočítejte aktivační energii, frekvenční faktor a aktivační entropii.



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Konduktometr, vodivostní nádobka, elektrody, vodní termostat, odměrné baňky (200 cm^3 a 250 cm^3), titrační baňka, váženka s víčkem, pipety (20 cm^3) - 2 ks, (50 cm^3 , 10 cm^3) a dělená pipeta (5 cm^3), ethylester kyseliny octové, $0,1 \text{ M NaOH}$, $0,01 \text{ M HCl}$, roztok fenolftaleinu, $0,01 \text{ M KCl}$, stopky.



Ethylester je těkavá látka, proto dbáme na to, aby byla váženka při manipulaci vždy dobře uzavřena a nadávkování naváženého množství do odměrné baňky proběhlo co nejdříve.



POSTUP: Do odměrné baňky 250 cm^3 připravíme roztok NaOH o koncentraci $0,015 \text{ M}$. Jeho faktor stanovíme titrací $0,01 \text{ M HCl}$ na fenolftalein. Potom navážeme do váženky s přesností na 1 mg asi $0,2 \text{ g}$ ethylesteru (asi 16 kapek) a zředíme vodou do odměrné baňky 200 cm^3 . Vypočítáme přesnou koncentraci základního roztoku esteru ($M_{\text{ester}} = 88,1 \text{ g mol}^{-1}$) i hydroxidu.

1. PŘÍPRAVA MĚŘENÍ. Zapneme termostat s vývodem oběhu do reakční nádobky a nastavíme první teplotu měření (blízkou $20,0^\circ\text{C}$). Oba základní roztoky, připravené v uzavřených odměrných baňkách, zatížíme olověnými kroužky, vložíme do lázně termostatu a v ní ponecháme uloženy.

2. URČENÍ VODIVOSTNÍ KONSTANTY C. Reakční nádobku včetně měřicí vodivostní sondy konduktometru dobře vypláchneme destilovanou vodou a propláchneme roztokem, který

budeme následně proměřovat. Následně naplníme nádobku měřeným roztokem tak, aby vodivostní sonda neměla ve vnitřním prostoru vzduch. Tento postup budeme dodržovat při každém měření nového roztoku. V tomto případě je měřeným roztokem známý roztok $0,01\text{ M KCl}$. Nevytemperovanost měřeného roztoku se projevuje změnami vodivosti. Proto odečet vodivosti provedeme v okamžiku kdy se hodnota vodivosti již nemění. Doba ustálení může být až několik minut.

- MĚŘENÍ VÝCHOZÍ VODIVOSTI REAKČNÍ SMĚSI.** Roztok se stejnou vodivostí, jako bude vodivost reakční směsi v čase $t = 0$, připravíme tak, že do kádinky napipetujeme stejné objemy vody a základního roztoku $0,015\text{ M NaOH}$. Proplach nádobky i vlastní měření vodivosti provedeme dle zásad popsaných v předcházejícím měření vodivostní konstanty.
- MĚŘENÍ ZMĚN VODIVOSTI REAKČNÍ SMĚSI.** Vypláchneme nádobku destilovanou vodou, proplach vynecháme. Do vodivostní nádobky napipetujeme stejné objemy základního roztoku esteru a $0,015\text{ M NaOH}$. Zamícháme reakční směs. Měření času provádíme od okamžiku smísení. Vodivost reakční směsi sledujeme 30 min . Měříme v intervalech 3 min . Na počátku měření je vhodné volit kratší intervaly.

Měření kinetiky reakce zmydlnění esteru zopakujeme pro teplotu 30 a $40\text{ }^\circ\text{C}$ stejným způsobem.



VYHODNOCENÍ: Vodivostní konstantu C a specifické vodivosti roztoků určujeme dle zásad v úloze 6c. Dbáme na dosazování ve správných jednotkách (S vs. mS , cm vs. dm). Rychlostní konstanty k , aktivační energii a frekvenční faktor vypočteme z parametrů regresních přímek.










PROTOKOL: faktor a přesná výchozí koncentrace esteru a hydroxidu, koncentrace esteru a a hydroxidu b na počátku reakce. **Tabulka 1:** pro každou teplotu: vodivost $0,01\text{ M KCl}$, specifickou vodivost $\kappa_{0,01M\text{ KCl}}$, počáteční vodivost reakční směsi a počáteční specifickou vodivost reakční směsi κ_0 , λ'_{OH^-} , λ'_{Ac^-} . **Tabulka 2a,b,c:** teplota měření, pro každý čas t : naměřená a specifická vodivost reakční směsi, úbytek koncentrace esteru x , hodnota $\ln(a-x).b/(b-x).a$. **Společný graf 1:** pro každou teplotu měření: závislost $\ln(a-x).b/(b-x).a$ na t včetně regresní přímky. **Graf 2:** Závislost $\ln k$ na $1/T$. **Dále:** E_A , frekvenční faktor A a aktivační entropie reakce ΔS_A vypočtenou s použitím vztahu (7.20.).

Tabulka XII: Koeficienty do vztahu $\lambda_T = \lambda_{291} \left(1 + \alpha \left(\frac{T}{291} - 1 \right) \right)$ pro výpočet molární iontové vodivosti vybraných iontů (T - absolutní teplota)

Ion	$\lambda_{291} \text{ [} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{]}$	$d\lambda_{291} / dT = \alpha \text{ [} \text{K}^{-1} \text{]}$
OH^-	$1,670 \cdot 10^2$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Ac^-	$0,306 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^{-2}$

ORIENTAČNÍ ZNAČKY:

-
-  Úvod k skupině laboratorních úloh
-
-  Teorie a vztahy k vyhodnocení úlohy
-
- ? Úkol (otázka na níž odpovídá závěr laboratorní úlohy)
-
-  Přístroje, potřeby a chemikálie potřebné k provedení úlohy
-
- +** Bezpečnostní riziko úlohy.
-
-  Důležitá informace nebo upozornění
-
-  Pracovní postup
-
-  Způsob vyhodnocení
-
-  Co nezapomenout uvést v protokolu (viz obecná osnova v kap. 13)
-