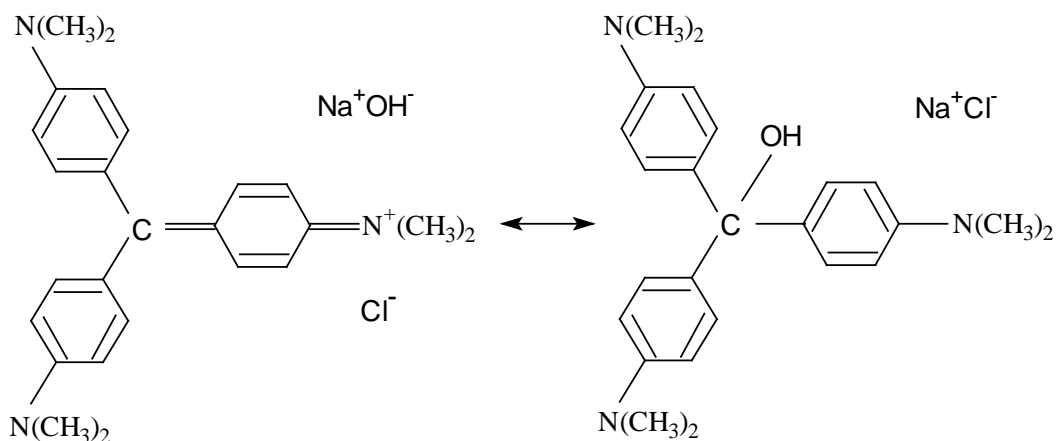


## 7. Chemická kinetika

### 7.b. Fotometrické studium reakční kinetiky



Krystalová violet (genciánová violet) je acidobazický indikátor (pH přechodu 0,0 - 2,0) jehož, modře zbarvená forma přechází při reakci s hydroxylovými ionty na bezbarvou neutrální formu s poločasem v řádu několika minut.



barevná

bezbarvá

Rychlostní rovnice má tvar:

$$v = -\frac{d[\text{VIOL}]}{dt} = k[\text{OH}^-]^r \cdot [\text{VIOL}]^p \quad (7.1.)$$

kde  $k$  je rychlostní konstanta reakce,  $[\text{VIOL}]$  je koncentrace kationtové formy krystalové violeti a  $[\text{OH}^-]$  koncentrace hydroxidu.  $p$  a  $r$  jsou řády reakce vzhledem k příslušným reagujícím iontům. V alkalickém prostředí, kde  $[\text{OH}^-]_0 \gg [\text{VIOL}]_0$  (index 0 označuje výchozí koncentraci), se koncentrace  $[\text{OH}^-]$  v průběhu reakce prakticky nemění a zahrnujeme ji do rychlostní konstanty. Rychlostní rovnice pak má tvar:

$$-\frac{d[\text{VIOL}]}{dt} = k'[\text{VIOL}]^p \quad (7.2.)$$

kde

$$k' = k[\text{OH}^-]^r \quad (7.3.)$$

konstanta  $k'$  je tedy závislá na koncentraci  $[\text{OH}^-]$ . Za předpokladu, že by řád reakce byl  $p=1$  resp.  $p=2$ , získáme integrací rovnice (7.2.) řešení:

$$[\text{VIOL}]_t = [\text{VIOL}]_0 \cdot \exp(-k't) \quad \text{resp.:} \quad [\text{VIOL}]_t = \frac{[\text{VIOL}]_0}{1 + k' \cdot t \cdot [\text{VIOL}]_0} \quad (7.4.)$$

Obě řešení můžeme převést do lineárních tvarů:

$$\ln[\text{VIOL}]_t = \ln[\text{VIOL}]_0 - k't \quad \text{resp.: } 1/[\text{VIOL}]_t = 1/[\text{VIOL}]_0 + k' \cdot t \quad (7.5.)$$

Dle průběhu experimentálních a proložených linearizovaných závislostí lze rozhodnout, zda je dílčí řád  $p$  roven 1 nebo 2.

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

$$\log k = \log k_0 + 1,02 \cdot z_a \cdot z_b \cdot \sqrt{I} \quad (7.6.)$$

kde  $z_a$  a  $z_b$  jsou náboje reagujících částic (včetně jejich znaménka) a  $k_0$  je rychlostní konstanta reakce při iontové síle plížící se nule.



**ÚKOL:** Určete řády reakce krystalové violeti 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:**  $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  roztok krystalová violet (CAS No 548-62-9),  $0,1 \text{ M NaOH}$ ,  $1 \text{ M KNO}_3$ , 6 odměrných baněk ( $25 \text{ cm}^3$ ), 3 kádinky ( $50 \text{ cm}^3$ ), 2 dělené pipety ( $5 \text{ cm}^3$ ), dělená pipeta ( $10 \text{ cm}^3$ ), 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  $5 \text{ cm}^3$  zásobního roztoku violeti do odměrných baněk o objemu  $25 \text{ cm}^3$  a doplníme destilovanou vodou. Změříme absorpenci těchto roztoků při vlnové délce absorpčního maxima ( $574 \text{ nm}$ ). Důležitý je zejména údaj pipetovaného objemu  $y \text{ cm}^3$  zásobního roztoku violeti, který jsme použili na přípravu roztoku vykazujícího absorpenci v rozmezí 0,7-0,9.

### 1. Sledování časového průběhu reakce pro různé koncentrace hydroxidu.

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

b) Měření opakujeme s použitím  $25 \text{ cm}^3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M NaOH}$ .

### 2. Sledování časového průběhu reakce pro různou iontovou sílu.

$25 \text{ cm}^3$  roztoku violeti o stejné koncentraci jako v měření 1a smísíme s  $25 \text{ cm}^3$  roztoku, který obsahuje NaOH a  $\text{KNO}_3$  (k nastavení iontové síly) v těchto koncentracích:

a)  $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M NaOH}$  a  $4 \cdot 10^{-2} \text{ M KNO}_3$

b)  $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M NaOH}$  a  $1,2 \cdot 10^{-1} \text{ M KNO}_3$

c)  $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M NaOH}$  a  $2 \cdot 10^{-1} \text{ M KNO}_3$

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



**VYHODNOCENÍ:** Kalibrační křivku proložíme přímkou. S použitím parametrů proložené přímky přepočteme všechny naměřené absorpance na koncentrace.

### 1. Ověření řádů reakce.

a) **Stanovení řádu reakce vzhledem k violeti ( $p$ ):** Použijeme výsledky experimentu 1a,b. Pro obě koncentrace  $[\text{OH}^-]$  vyneseme do **Společného grafu 2** experimentální závislosti v souřadnicích  $\ln[\text{VIOL}]_t$  na čase  $t$ . Do **Společného grafu 3** vyneseme obdobně experimentální závislosti  $1/[\text{VIOL}]_t$  na čase  $t$ . Obě

dvojice závislostí proložíme regresními přímkami (srovnej lineární vztahy (7.5.)) a podle souladu v proložení rozhodneme, jaká hodnota řádu  $p$  pozorované kinetice vyhovuje. Ze směrnic vhodnější dvojice určíme rychlostní konstanty  $k'$  pro obě koncentrace  $[OH^-]$ .

**b) Stanovení řádu reakce vzhledem k  $[OH^-]$  ( $r$ ):** Ze známých koncentrací  $[OH^-]$  a konstant  $k'$  sestavíme soustavu dvou rovnic typu (7.3.) 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.

**a)** Použijeme výsledky experimentu **1a,b** a **2a,b,c**. Pro všechny koncentrace hydroxidu a dusičnanu spočítáme iontovou sílu  $I$  ve všech reakčních směsích (viz vztah (6.5.)). Do **Společného grafu 4** vyneseme všechny experimentální závislosti v souřadnicích  $\ln[VIOL]_t$  (ev.  $1/[VIOL]_t$ ) na čase  $t$ . Provedeme lineární regresi a určíme rychlostní konstanty  $k'$ . Vypočítáme hodnoty konstant  $k$ . Do **Grafu 5** vyneseme hodnoty  $\log(k)$  v závislosti na  $\sqrt{I}$ . Z parametrů lineární regrese této závislosti (viz (7.6.)) 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 violeti pro kalibrační graf. **Graf 1:** kalibrační graf violeti. **Tabulka 2:** čas  $t$ , pro experiment **1a,b**: hodnoty  $A_t$ ,  $[VIOL]_t$ ,  $\ln[VIOL]_t$ ,  $1/[VIOL]_t$ . **Společný graf 2 a 3:** viz vyhodnocení. **Tabulka 3:** čas  $t$ , pro experiment **2a,b,c**: hodnoty  $A_t$ ,  $[VIOL]_t$  a  $\ln[VIOL]_t$  (resp.  $1/[VIOL]_t$ ). **Společný graf 4:** viz vyhodnocení. **Tabulka 5:** pro každý experiment koncentrace  $[OH^-]$  a  $[NO_3^-]$ ,  $I$ ,  $\sqrt{I}$ ,  $k'$ ,  $k$ ,  $\log(k)$ . **Graf 5:** závislost  $\log k$  na  $\sqrt{I}$ . **Dále:** Řád reakce  $p$ ,  $r$ . Zjištěné hodnoty  $k_0$  a součin  $z_A \cdot z_B$ .