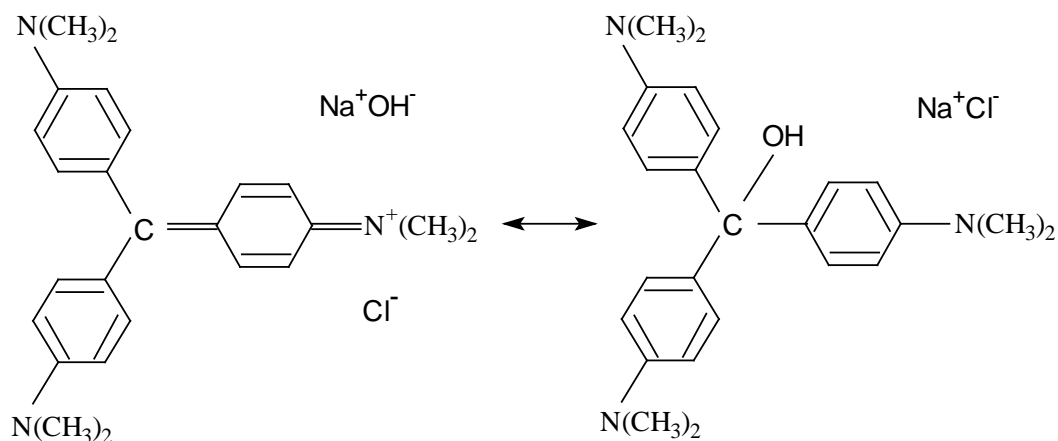


1. Chemická kinetika

1.a. 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:

$$v = -\frac{d[\text{VIOL}]}{dt} = k[\text{OH}^-]^r \cdot [\text{VIOL}]^p \quad (1.1.)$$

kde k je celková 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 koncentrace), se koncentrace $[\text{OH}^-]$ v průběhu reakce prakticky nemění a zahrnujeme ji do rychlostní konstanty. Rychlostní rovnice pak má tvar:

$$-\frac{d[\text{VIOL}]}{dt} = k'[\text{VIOL}]^p \quad (1.2.)$$

kde

$$k' = k[\text{OH}^-]^r \quad (1.3.)$$

konstanta k' je tedy závislá na koncentraci $[\text{OH}^-]$. Za předpokladu, že by řád reakce byl $p=1$ resp. $p=2$, získáme integrací rovnice (1.2.) řešení:

$$[\text{VIOL}]_t = [\text{VIOL}]_0 \cdot \exp(-k't) \quad \text{resp.:} \quad [\text{VIOL}]_t = \frac{[\text{VIOL}]_0}{1 + k' \cdot t \cdot [\text{VIOL}]_0} \quad (1.4.)$$

Obě řešení můžeme převést do lineárních tvarů:

$$\ln[\text{VIOL}]_t = \ln[\text{VIOL}]_0 - k't \quad \text{resp.: } 1/[\text{VIOL}]_t = 1/[\text{VIOL}]_0 + k' \cdot t \quad (1.5.)$$

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:

$$\log k = \log k_0 + 1,02 \cdot z_a \cdot z_b \cdot \sqrt{I} \quad (1.6.)$$

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 M KNO_3 , 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 odměrných baněk o objemu 25 cm^3 a doplníme destilovanou vodou. Změříme absorpenci těchto roztoků při vlnové délce absorpčního maxima (574 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 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 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 cm^3 roztoku violeti o stejné koncentraci jako v měření 1a smísíme s 25 cm^3 roztoku, který obsahuje NaOH a 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 (1.5.)) 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 (1.3.) 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 (1.6.)) 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 $z_A \cdot z_B$.