

## 12. STANOVENÍ REAKČNÍHO ŘÁDU PRO JEDNOTLIVÉ SLOŽKY SLOŽITĚJŠÍ REAKCE

Máme-li reakci

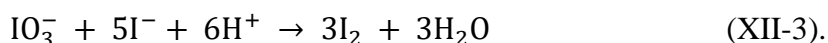


potom pro rychlost této reakce platí

$$\Delta x / \Delta t \equiv v = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot c_D^\delta \quad (\text{XII-2}),$$

kde  $dx$  je změna koncentrace sledovaného reakčního produktu za čas  $dt$ ,  $k$  je rychlostní konstanta chemické reakce,  $c_I$  jsou koncentrace jednotlivých výchozích látek a  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  jsou dílčí řády reakce vzhledem k jednotlivým výchozím látkám.

Dílčí řád reakce vzhledem k určité výchozí látce lze na základě rovnice (XII-2) určit ze závislosti rychlosti reakce na koncentraci této látky při konstantní koncentraci ostatních výchozích látek. V odměrné analýze se často používá reakce



Citlivým indikátorem na vzniklý jod je škrobový maz. Kdybychom však ke směsi jodidu a jodičnanu v kyselém prostředí přidali škrob, zbarvil by se modře hned na počátku reakce prvním vzniklým jodem. Proto musíme přidat ještě látku, která tvořící se jod odčerpává tak dlouho, dokud se sama všechna nezoxiduje. Touto látkou je disiričitan, který reaguje s jodem podle rovnice



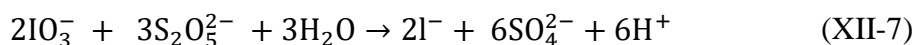
Přidáme-li vždy stejné množství disiričitanu, bude i množství vyloučeného jódu do zmodrání reakční směsi (rozsah reakce  $\Delta x$ ) konstantní a modré zbarvení se objeví tím dříve, čím rychlejší bude reakce. Doba  $\Delta t$ , za kterou vznikne modré zbarvení, je nepřímá úměrná rychlosti sledované reakce. Bude-li se měnit v rovnici (XII-2) pouze koncentrace výchozí látky A a všechny ostatní budou konstantní, lze ze závislosti rychlosti reakce (resp. doby, za kterou se objeví modré zbarvení) určit dílčí reakční řád k této látce. Rovnice (XII-2) se zjednoduší na tvar

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{v} = \text{konst} \cdot c_A^{-\alpha} \quad (\text{XII-5}),$$

kde v „konst“ jsou sdruženy všechny ostatní konstantní veličiny. Analogicky lze určit dílčí řády k ostatním výchozím látkám. Rovnici (XII-5) lze linearizovat na

$$\ln \Delta t = \text{konst} - \alpha \ln c_A \quad (\text{XII-6}).$$

**Poznámka:** Protože jodičnan reaguje s disiřičitanem také podle rovnice



musíme dávat nadbytek jodidu proti jodičnanu, abychom tuto reakci potlačili ve prospěch reakce (XII-3).

### **Úkol: Stanovte dílčí řády reakce pro jednotlivé složky reakce (XII-3)**

#### **Experimentální vybavení:**

- 0,05 mol.dm<sup>-3</sup> roztok KIO<sub>3</sub>
- 0,05 mol.dm<sup>-3</sup> roztok K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- 0,5 mol.dm<sup>-3</sup> roztok CH<sub>3</sub>COONa
- 0,5 mol.dm<sup>-3</sup> roztok KI
- 0,5 mol.dm<sup>-3</sup> roztok CH<sub>3</sub>COOH
- škrobový maz
- elektromagnetická míchačka s míchadlem
- 8 kádinek o objemu 100, 250 cm<sup>3</sup>
- 10 odměrných baněk o objemu 50 cm<sup>3</sup>
- spektrofotometr s kyvetami 1 cm
- pipety a pipetovací balonek
- stopky

**Pracovní postup:** V odměrných baňkách 50 cm<sup>3</sup> si připravíme postupně pro každou sérii po pěti roztocích pro každou řadu podle tabulky (Tabulka XII-1) (do 50 cm<sup>3</sup> doplňujeme destilovanou vodou). Připravené roztoky nezapomeneme zazátkovat a dobře promíchat.

V **nulté sérii pokusů** mají všechny roztoky řady I stejné složení a u roztoků řady II se mění postupně koncentrace **K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**. Na elektromagnetickou míchačku si postavíme kádinku (nížká; 250 cm<sup>3</sup>), vložíme míchadlo a do kádinky nalejeme roztok řady I (1-I). Pustíme míchání a přilejeme roztok řady II (1-II) V okamžiku slití zmáčkne stopky a měříme čas, kdy se objeví modré zbarvení roztoku (změna zbarvení je dobře znatelná – jako když vylejeme lahvičku s inkoustem). Takto určíme reakční dobu pro dané složení reakční směsi. Potom vytáhneme míchadlo a zreagovanou směs z kádinky vylejeme. Kádinku vypláchneme, postavíme na míchačku a zase měříme reakční dobu dvojice roztoků (2-I a 2-II) jako v přechozím případě. Postupně proměříme všech 5 dvojic roztoků. Na základě měření v této 0. sérii určíme jednu vhodnou koncentraci K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, která bude v dalších sériích, z nichž se již

určují jednotlivé dílčí reakční řády, konstantní. Jako vhodnou koncentraci  $K_2S_2O_5$  vybereme tu, pro niž byla reakční doba  $\approx 90$  sekund.

V **1. sérii pokusů** se určuje reakční řád vůči iontům  $IO_3^-$ . Jejich koncentrace se v této sérii zase mění a koncentrace ostatních jsou konstantní. Opět si připravíme roztoky podle tabulky (Tabulka XII-1). Při měření reakčních časů postupujeme jako předchozí sadě (0. série pokusů). Pro další měření (2. série pokusů) vybereme jako vhodnou koncentraci  $IO_3^-$  tu, pro niž byla reakční doba  $\approx 60$  sekund.

Ve **2. sérii pokusů** se určuje řád reakce vzhledem k  $H^+$  iontům, mění se tudíž poměr octanu sodného a kyseliny octové (acetátový pufr). Při měření reakčních časů postupujeme jako předešlých případech. Pro další měření (3. série pokusů) vybereme jako vhodnou koncentraci  $H^+$  (tedy koncentrace octanu sodného a kyseliny octové) tu, pro niž byla reakční doba  $\approx 30$  sekund.

V poslední **3. sérii pokusů** určujeme reakční řád vůči  $I^-$  iontům stejným způsobem jako v předešlých případech. Při měření reakčních časů postupujeme jako předešlých případech.

Reakční časy si pečlivě zapisujeme do tabulky (Tabulka XII-1).

**Tabulka (XII-1):** Příprava roztoků reakčních směsí - objemy [cm<sup>3</sup>] jednotlivých složek reakční směsi při určování řádu reakce

Série číslo	Vzorek č.	roztoky I				roztoky II				r. čas (s)
		0,5 M HAc	0,5 M NaAc	0,05 M KIO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	0,5 M KI	0,05 M K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	škrob	
0	1	10	5	10	25	10	2,5	36,5	1	
	2	10	5	10	25	10	5,0	34,0	1	
	3	10	5	10	25	10	7,5	31,5	1	
	4	10	5	10	25	10	10,0	29,0	1	
	5	10	5	10	25	10	15,0	24,0	1	
1	1	10	5	2	33	10	zvolí se z předchozího měření (r. čas <b>90 s</b> )		1	
	2	10	5	6	29	10			1	
	3	10	5	10	25	10			1	
	4	10	5	15	20	10			1	
	5	10	5	20	15	10			1	
2	1	12	3	zvolí se z předchozího měření (r. čas <b>60 s</b> )		10		1		
	2	11	4			10		1		
	3	10	5			10		1		
	4	9	6			10		1		
	5	8	7			10		1		
3	1	zvolí se				10		1		
	2	z předchozího				9		1		
	3	měření				8		1		
	4	(r. čas <b>30 s</b> )				7		1		
	5					6		1		

Pozn. **HAc** = kyselina octová; **NaAc** = octan sodný

### Vyhodnocení:

- Vypočítáme koncentrace měnicích se složek, tj.  
pro 0. sérii      koncentrace K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

- pro 1. sérii    koncentrace  $\text{IO}_3^-$
- pro 2. sérii    koncentrace  $\text{H}^+$   
(tedy koncentrace octanu sodného a kyseliny octové)  
koncentraci  $\text{H}^+$  spočítáme jako pH pufru (viz dále)
- pro 3. sérii    koncentraci  $\text{I}^-$

- Při výpočtu koncentrace mějme na paměti, že smícháváme roztoky I +II, tj. celkový objem roztoku v kádince na míchačce je 100 ml

Koncentraci tedy spočítáme následovně – např. 5 ml 0,05 M -  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ :

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$0,05 \cdot 0,005 = c_2 \cdot 0,100$$

$$\frac{0,05 \cdot 0,005}{0,100} = c_2$$

$$c_2 = 0,0025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

- Koncentraci  $\text{H}^+$  iontu spočítáme pomocí Henderson – Hasselbachovy rovnice jako hodnotu pH pufru – např. 12 ml 0,5 M – kyseliny octové a 3 ml 0,5 M – octanu sodného

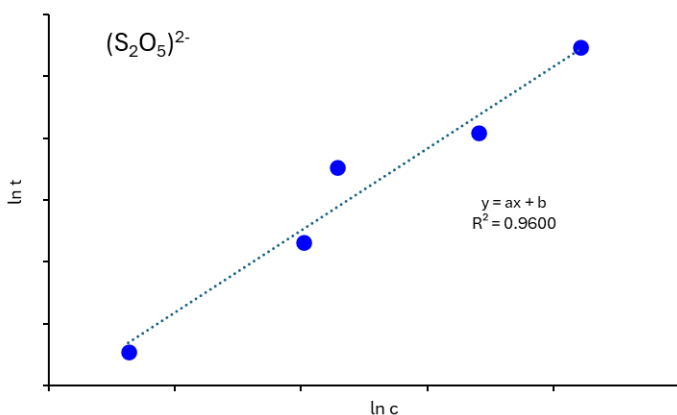
$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{c_{A^-}}{c_{HA}}\right)$$

$$\text{pH} = 4,76 + \log\left(\frac{(0,003 \cdot 0,5)/0,1}{(0,012 \cdot 0,5)/0,1}\right) = 4,76 + \log\frac{0,0015}{0,006}$$

$$\text{pH} = 4,76 + \log 0,25 = 4,158$$

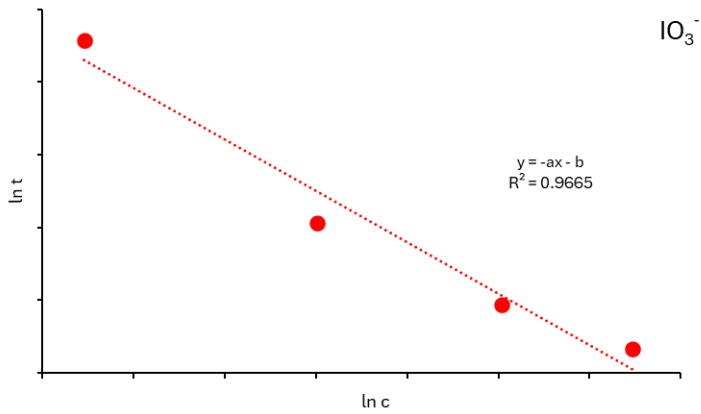
$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,158} = 6,95 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

- Sestrojíme graf závislosti  $\ln t = f(\ln c)$  pro každou měnící se složku

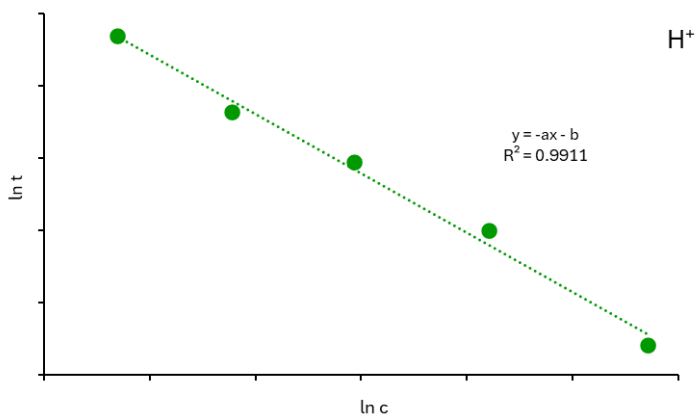


**Graf XII-1:** Závislost  $\ln t = f(\ln c)$  pro  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$

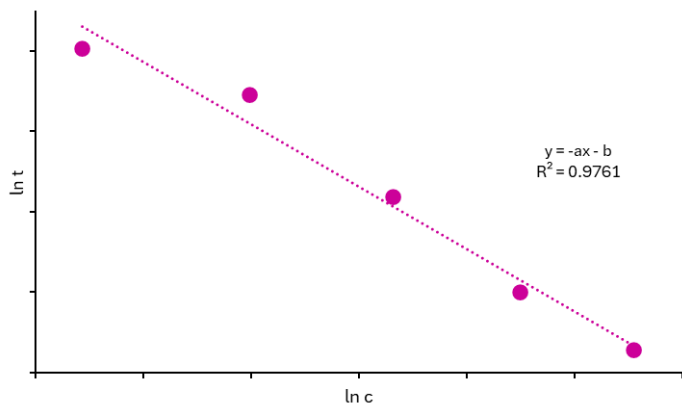
- **ln t** (závisle proměnná) → osa y
- **ln c** (nezávisle proměnná) → osa x
- velikost grafu alespoň 10 x 10 cm
- body izolované, nespojovat !!!
- lineární závislost → proložíme přímkou, uvést rovnici přímky a koeficient  $R^2$
- rozsah os vhodně zvolíme dle naměřených hodnot, abychom využili celou plochu grafu pro naše naměřené hodnoty



**Graf XII-2:** Závislost  $\ln t = f(\ln c)$  pro  $\text{IO}_3^-$



**Graf XII-3:** Závislost  $\ln t = f(\ln c)$  pro  $\text{H}^+$



**Graf XII-4:** Závislost  $\ln t = f(\ln c)$  pro  $\text{I}^-$

- Z rovnice přímky závislosti  $\ln t = f(\ln c)$  podle rovnice (XII-6) vyjádříme dílčí reakční řád pro danou složku

$$\ln \Delta t = \text{konst} - \alpha \ln c_A$$

Rovnice přímky má obecný tvar

$$y = a \cdot x + b$$

resp.

$$y = b + a \cdot x$$

- Dílčí reakční řád dané složky  $\alpha$  je tedy **směrnice  $a$**  z lineární závislosti
  
- Do **závěru** protokolu nezapomeňte uvést:
  - co bylo cílem úlohy, co jste stanovovali, jak jste to provedli
  - kde jsou uvedena data (např. v tabulce 1 atd.) a grafické závislosti (např. Graf 1 atd.)
  - uveďte dílčí reakční řády pro jednotlivé složky
  - pokud se něco nepovedlo, nezapomeňte to uvést a napsat pravděpodobnou příčinu nepřesnosti