

8. REAKČNÍ KINETIKA

Základní úlohou reakční kinetiky je stanovení rychlostní konstanty a řádu reakce. Tyto údaje lze stanovit, známe-li průběh koncentračních změn jednotlivých reagujících látek v čase. Obecné závislosti koncentrací reagujících látek na čase pro jednotlivé typy reakcí lze získat integrací základních diferenciálních rovnic.

Pro reakci 1. řádu



je reakční rychlost vyjádřena rovnicí

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1 c_A = k_1 (a - x) \quad (\text{VIII-2}),$$

kde c_A je okamžitá koncentrace výchozí látky A,

a je počáteční koncentrace látky A,

x je úbytek koncentrace látky A během reakce

k_1 (s^{-1}) je rychlostní konstanta reakce 1. řádu.

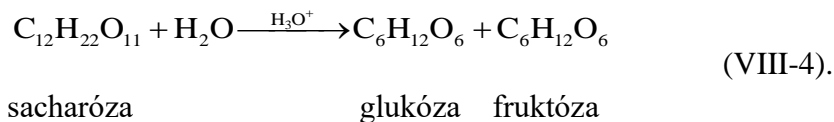
Integrací rovnice (VIII-2) v mezích $t=0$ až t , $x=0$ až x dostaneme výraz pro výpočet okamžité koncentrace výchozí látky A v libovolném okamžiku reakce:

$$c_A = a \cdot \exp[-k_1 t] \quad (\text{VIII-3}).$$

Při reakci 1. řádu je možno brát teoreticky kterýkoliv čas za počáteční. Pro výpočty jsou důležitá data získaná na začátku reakce zhruba pro $c_A > a/4$, kterých by mělo být alespoň 10. Pokud máme k dispozici data pouze z konce reakce ($c_A < a/4$), je zde pokles c_A téměř lineární funkcí času a získaná data jsou obtížně vyhodnotitelná.

8 a) KINETICKÉ SLEDOVÁNÍ INVERZE SACHAROZY

Inverzí sacharózy rozumíme její štěpení ve vodném roztoku za přítomnosti kyseliny na glukózu a fruktózu podle rovnice:



Tato reakce je sice reakcí bimolekulární, ale vzhledem k tomu, že kyselina, která působí jako katalyzátor, se reakcí nespotřebává, a voda je ve značném nadbytku, lze ji považovat za reakci 1. řádu:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A \quad (\text{VIII-5}),$$

kde c_A je koncentrace sacharózy

k_1 je rychlostní konstanta reakce.

Vzhledem k nadbytku jednoho reaktantu – vody – lze kinetický popis zjednodušit na kinetiku 1. řádu. Inverze sacharózy je tedy opět příkladem reakce pseudomonomolekulární.

Rychlost nekatalyzované reakce bude

$$v_0 = k_0 \cdot c_A \quad (\text{VIII-6}).$$

Dostatečně rychle tato reakce probíhá pouze za přítomnosti H_3O^+ iontů, jako reakce kysele katalyzovaná.

$$v_k = k'_k \cdot c_A \quad (\text{VIII-7}).$$

Celková rychlost je součtem obou rychlostí

$$v = v_0 + v_k = (k_0 + k'_k) \cdot c_A \quad (\text{VIII-8}),$$

rychlostní konstanta kysele katalyzované hydrolyzy k'_k však závisí lineárně na koncentraci H_3O^+ iontů:

$$v = v_0 + v_k = (k_0 + k_k \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}) \cdot c_A \quad (\text{VIII-9}).$$

Při konstantní koncentraci H_3O^+ iontů lze celou závorku považovat za rychlostní konstantu 1. řádu a ztotožnit s k_1 ze vztahu (VIII-5). Pokud bychom studovali závislost rychlosti na

koncentraci H_3O^+ iontů, bylo by nutné uvažovat i vliv iontové síly, neboť koncentrace H_3O^+ iontů jsou v tomto případě relativně vysoké.

Úhel otočení roviny polarizovaného světla α je při konstantní tloušťce vrstvy roztoku l (délka kyvety) přímo úměrný koncentraci opticky aktivní látky:

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^t \cdot c \cdot l \quad (\text{VIII-10}),$$

kde konstanta úměrnosti $[\alpha]_{\lambda}^t$ je tzv. specifická otáčivost (úhel otočení roviny polarizovaného světla při jednotkové koncentraci dané opticky aktivní látky a při jednotkové tloušťce vrstvy roztoku, jímž polarizované světlo prochází). Specifická otáčivost je charakteristickou konstantou každé opticky aktivní látky závislou pouze na teplotě a vlnové délce použitého světla.

Pro sledování rychlosti reakce využijeme skutečnosti, že jednotlivé reakční složky různě stáčí roviny polarizovaného světla (viz Tabulka VIII-1). Úhel otočení roviny polarizovaného světla v reakční směsi s časem klesá do záporných hodnot, neboť otáčivost vznikající fruktózy je v absolutní hodnotě větší než otáčivost glukózy. Protože jsou však oba produkty stále v ekvimolárním poměru, jsou v roztoku jakoby jen dvě složky (reaktant a produkt), lišící se v hodnotě specifické otáčivosti. Přitom jsou tyto složky spolu svázány bilanční rovnicí probíhající chemické reakce. Je zde tedy zachován stejný formalismus jako v předešlé úloze (5 b Konduktometrie). Okamžitý úhel otočení roviny polarizovaného světla α lze proto vyjádřit za pomoci hodnot úhlu otočení na počátku reakce α_0 (roztok sacharózy) a na konci reakce α_{∞} (roztok ekvimolární směsi glukózy a fruktózy) jako funkci doby reakce t :

$$\alpha = (\alpha_0 - \alpha_{\infty}) \cdot \exp[-k_1 t] + \alpha_{\infty} \quad (\text{VIII-11}),$$

resp. k_1 vyjádřit:

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha - \alpha_{\infty}} \quad (\text{VIII-12}).$$

Tabulka VIII-1: Specifická otáčivost látek

Látka	sacharóza	fruktóza	glukóza
$[\alpha]_{\text{D}}^{20}/\text{deg}$	+66,6	-93,0	+52,7

Úkol: Stanovte rychlostní konstantu inverze sacharózy

Experimentální vybavení:

- roztok sacharózy ($c = 25\text{g}/100\text{ cm}^3$)
- roztok HCl ($c = 2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)
- roztok „ α_∞ “
(odpovídá roztoku
po úplně proběhlé reakci)
- 2 kádinky 25 cm^3
- 2 kádinky 50 cm^3
- pipeta 20 cm^3
- polarimetr se zdrojem
monochromatického světla
(sodíková výbojka)

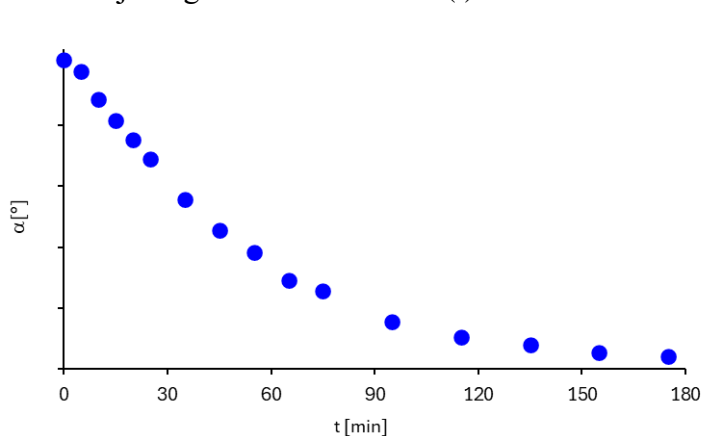
Pracovní postup: Kyvetu polarimetru naplníme destilovanou vodou a odečteme nulovou polohu přístroje, kdy obě pole jsou stejně tmavá. 20 cm^3 základního roztoku sacharózy smícháme v kádince s 20 cm^3 roztoku HCl, promícháme a spustíme stopky (v okamžiku smíchání roztoků). Roztokem ihned naplníme kyvetu polarimetru o délce 20 cm a odečteme úhel otočení. Další úhly odečítáme v 5ti minutových (5x), pak 10ti minutových (5x) a 20ti minutových (5x) intervalech. Hodnoty úhlů otočení si zapisujeme do tabulky (Tabulka VIII-2). Nečekáme až do konce reakce, neboť trvá příliš dlouho a změříme roztok označený „ α_∞ “.

Tabulka VIII-2: Inverze sacharózy – stanovení rychlostní konstanty

t [min]	α [°]	k [min ⁻¹]
0		
5		
10		
15		
20		
<u>25</u>		
35		
45		
55		
65		
<u>75</u>		
95		
115		
135		
155		
175		
α_∞		
$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$		

Vyhodnocení:

- Pro jednotlivé časy vypočítáme rychlostní konstanty pomocí rovnice (VIII-12) a zapíšeme do tabulky (Tabulka VIII-2)
- Za hodnotu α_0 (v čase při smíchání roztoků, $t = 0$) doplníme první naměřenou hodnotu a podle toho potom upravíme časy následujících odečtů
- Za hodnotu α_∞ (úhel po úplně proběhlé reakci) doplníme změřenou hodnotu úhlu roztoku označeného „nekonečno“
- Sestrojíme graf závislosti $\alpha = f(t)$



- α [°] (závisle proměnná) → osa y
- t [min] (nezávisle proměnná) → osa x
- velikost grafu alespoň 10 x 10 cm
- body izolované, nespojovat !!!
- rozsah os vhodně zvolíme dle naměřených hodnot, abychom využili celou plochu grafu pro naše naměřené hodnoty

Graf VIII-1: Kinetické sledování inverze sacharózy

- Do **závěru** protokolu nezapomeňte uvést:
 - co bylo cílem úlohy, co jste stanovovali, jak jste to provedli
 - kde jsou uvedena data (např. v tabulce 1, 2 atd.) a grafické závislosti (např. Graf 1 atd.)
 - uveďte průměrnou hodnotu rychlostní konstanty se směrodatnou odchylkou ($k = k_{\text{prům.}} \pm \text{směr. odch.}$) – nezapomeňte na jednotku !!!
 - pokud se něco nepovedlo, nezapomeňte to uvést a napsat pravděpodobnou příčinu nepřesnosti

8 b) OPTICKÁ AKTIVITA - POLARIMETRIE

Polarimetrie je analytická metoda, která se používá k měření optické otáčivosti látek, tedy schopnosti určité látky stáčet rovinu polarizovaného světla. Světlo se stává polarizovaným, když prochází polarizátorem, který propustí pouze vlny kmitající v určité rovině. Když polarizované světlo projde skrze opticky aktivní látku, rovina tohoto světla se natočí, což je měřitelné pomocí polarimetru.

Opticky aktivní látky, které mohou stáčet rovinu polarizovaného světla, jsou typicky chirální (nemají zrcadlovou symetrii) a zahrnují:

- Sacharidy – např. glukóza, fruktóza a další cukry.
- Aminokyseliny – přirozeně se vyskytující formy aminokyselin jsou chirální.
- Terpeny – organické sloučeniny nacházející se v éterických olejích rostlin.
- Alkaloidy – jako například morfin, chinin nebo nikotin.
- Farmaceutické látky – mnoho léčiv je chirálních a jejich účinnost a účinky mohou záviset na jejich schopnosti stáčet světlo.

Velikost úhlu otočení roviny polarizovaného světla závisí na několika faktorech:

- charakteru látky, přes kterou polarizované světlo prochází
- tloušťce vrstvy, přes kterou polarizované světlo prochází
- koncentraci opticky aktivní látky
- vlnové délce polarizovaného světla (většinou se používá sodíková výbojka 589,3 nm)
- teplotě
- rozpouštědle

Polarimetrie se používá k měření koncentrace opticky aktivních látek, k identifikaci sloučenin nebo k určení čistoty a optické aktivity chirálních sloučenin.

Úhel optické otáčivosti je možné vyjádřit vztahem

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^t \cdot l \cdot c \quad (\text{VIII-13})$$

kde $[\alpha]_{\lambda}^t$ je specifická otáčivost pro danou látku při dané teplotě a vlnové délce

α je úhel otočení polarizovaného světla

c je koncentrace opticky aktivní látky

l je tloušťka vrstvy (délka kyvety) v dm

Pokud je koncentrace opticky aktivní látky uvedena v g/100 ml, pak platí vztah

$$\alpha = \frac{1}{100} \cdot [\alpha]_{\lambda}^t \cdot l \cdot c_g \quad (\text{VIII-14})$$

kde $[\alpha]_{\lambda}^t$ je specifická otáčivost pro danou látku při dané teplotě a vlnové délce

α je úhel otočení polarizovaného světla

c_g je koncentrace opticky aktivní látky (počet gramů ve 100 cm³ roztoku)

l je tloušťka vrstvy (délka kyvety) v dm

Úkol: Ověřte platnost lineární závislosti úhlu optické otáčivosti na koncentraci opticky aktivní látky. Určete koncentraci neznámého vzorku sacharózy

Experimentální vybavení:

- roztok sacharózy ($c = 5 \text{ g/100 cm}^3$)
- roztok sacharózy ($c = 10 \text{ g/100 cm}^3$)
- roztok sacharózy ($c = 15 \text{ g/100 cm}^3$)
- roztok sacharózy ($c = 20 \text{ g/100 cm}^3$)
- roztok sacharózy ($c = 25 \text{ g/100 cm}^3$)
- neznámý roztok
- neznámý roztok *
- 2 kádinky 25 cm³
- 2 kádinky 50 cm³
- polarimetr se zdrojem monochromatického světla (sodíková výbojka)

Postup: Kyvetu polarimetru naplníme destilovanou vodou a odečteme nulovou polohu přístroje, kdy obě pole jsou stejně tmavá. Odečtení nulové polohy přístroje provedeme 3x. Potom naplníme kyvetu polarimetru roztokem sacharózy ve vodě o koncentraci 5 g/100 cm³ a změříme úhel optické otáčivosti. Opět měření provedeme 3x. Stejně postupujeme i při měření dalších roztoků sacharózy. Při vlastním měření postupujeme ve směru zvyšující se koncentrace sacharózy. Nakonec proměříme i oba roztoky sacharózy o neznámé koncentraci.

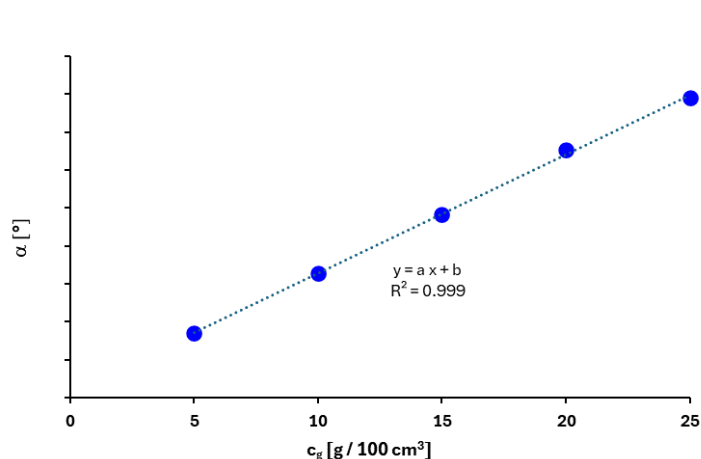
Vyhodnocení:

- Ze vztahu (VIII-14) vypočítáme hodnotu specifické otáčivosti daného roztoku při konstantní teplotě a vlnové délce a zapíšeme do tabulky (Tabulka VIII-3)

Tabulka VIII-3: Úhly optické otáčivosti pro roztoky sacharózy

c_g [g / 100 cm ³]	α_1 [°]	α_2 [°]	α_3 [°]	$\alpha_{\text{prům.}}$ [°]	$[\alpha]_{\lambda}^t$ [°]
5					
10					
15					
20					
25					
neznámý					
neznámý *					

- Z naměřených hodnot úhlu optické otáčivosti sestrojíme kalibrační graf



- α (závisle proměnná) → osa y
- c_g (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 VIII-2: Kalibrační graf sacharózy $\alpha = f(c)$

- Z rovnice přímky kalibračního grafu VIII-2 na základě změřených hodnot úhlů optické otáčivosti vypočteme koncentrace neznámých vzorků

rovnice přímky:

– obecně:

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

– v našem grafu:

$$\alpha = a \cdot c + b$$

potom

koncentrace neznámého vzorku

$$c = \frac{\alpha - b}{a}$$

- Do **závěru** protokolu nezapomeňte uvést:
 - co bylo cílem úlohy, co jste stanovovali, jak jste to provedli
 - kde jsou uvedena data (např. v tabulce 1, 2 atd.) a grafické závislosti (např. Graf 1 atd.)
 - uveďte hodnoty koncentrací neznámých vzorků – nezapomeňte na jednotku !!!
 - pokud se něco nepovedlo, nezapomeňte to uvést a napsat pravděpodobnou příčinu nepřesnosti