

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

Máme-li reakci

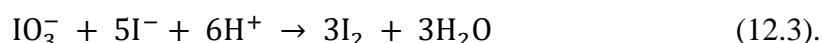


potom pro rychlost této reakce platí

$$\Delta x / \Delta t \equiv v = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot c_D^\delta \quad (12.2),$$

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 (12.2) 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



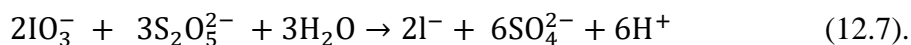
Přidáme-li vždy stejné množství disiričitanu, bude i množství vyloučeného jódu do zmodrání reakční směsi (rozsah reakce  $\Delta x$ ) konstantní a modré zbarvení se objeví tím dříve, čím rychlejší bude reakce. Doba  $\Delta t$ , za kterou vznikne modré zbarvení, je nepřímo úměrná rychlosti sledované reakce. Bude-li se měnit v rovnici (12.2) 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 (12.2) se zjednoduší na tvar

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{v} = \text{konst} \cdot c_A^{-\alpha} \quad (12.5).$$

kde v „konst“ jsou sdruženy všechny ostatní konstantní veličiny. Analogicky lze určit dílčí řády k ostatním výchozím látkám. Rovnici (12.5) lze linearizovat na

$$\ln \Delta t = \text{konst} - \alpha \ln c_A \quad (12.6).$$

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



musíme dávat nadbytek jodidu proti jodičnanu, abychom tuto reakci potlačili ve prospěch reakce (12.3)

**Úkol:** Stanovte řády reakce pro jednotlivé složky reakce (12.3)

**Experimentální vybavení:** Elektromagnetická míchačka, 0,05M-KIO<sub>3</sub>, 0,05M-K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,5M-CH<sub>3</sub>COONa, 0,5M-KI, 0,5 M-CH<sub>3</sub>COOH, škrobový maz, odměrné baňky o objemu 50 cm<sup>3</sup>, pipety, kádinky, 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 12-1) (do 50 cm<sup>3</sup> doplňujeme destilovanou vodou). 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>. Při měření postupujeme tak, že každou dvojici roztoků I a II za míchání slijeme do reakční nádoby. V okamžiku slití zmáčkneme stopky a měříme čas do objevení modrého zbarvení, čímž určíme reakční dobu pro dané složení reakční směsi. 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 řady, konstantní. Jako vhodnou koncentraci K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vybereme tu, pro niž byla reakční doba alespoň 90 sekund. V 1. sérii pokusů se určuje reakční řád vůči iontům IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Měníme proto jejich koncentrace, opět podle tabulky (Tabulka 12-1). Ve 2. sérii pokusů se určuje řád reakce vzhledem k H<sup>+</sup> iontům, mění se tudíž poměr octanu sodného a kyseliny octové (acetátový pufr). Koncentraci IO<sub>3</sub><sup>-</sup> zvolíme takovou, při níž byla reakční doba v 1. sérii alespoň 60 sekund. V poslední 3. sérii pokusů určujeme reakční řád vůči I<sup>-</sup> stejným způsobem jako v předešlých případech. Měníme tedy koncentraci r v reakčním systému, přičemž koncentrace ostatních složek jsou konstantní a zvoleny tak, aby reakční doba pro první měření v této sérii byla minimálně 30 sekund.

**Vyhodnocení:** Získané výsledky doplníme do tabulky (Tabulka 12-1).

Máme-li k dispozici PC a vhodný software, vyhodnotíme nelineární závislost (12.5). nelineární regresí  $\Delta t$  (vysvětlovaná proměnná) proti  $c_A$  (vysvětlující proměnná). Neznámými parametry zde jsou zjišťovaný dílčí řád  $\alpha$  a „konst“, jejíž hodnota zde není potřebná. Orientační výsledek lze získat i lineární regresí  $\ln \Delta t$  proti  $c_A$  podle linearizovaného vztahu

(12.6). Stejným způsobem vyhodnotíme dílčí reakční řady pro ostatní výchozí látky z dalších sérií. Zjištěné závislosti  $\Delta t - c_i$ , resp.  $\ln \Delta t - \ln c_i$  rovněž znázorníme graficky.

Tabulka 12-1 Množství (v cm<sup>3</sup>) jednotlivých složek reakční směsi při určování řádu reakce

s. č.	vz. 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 90 s)		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 60 s)	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 z předchozího měření (r. čas 30 s)			10	1				
	2				9	1				
	3				8	1				
	4				7	1				
	5				6	1				