

## 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

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1 c_A = k_1 (a - x) \quad (8.2),$$

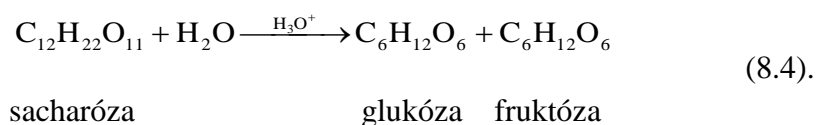
kde  $c_A$  je okamžitá koncentrace výchozí látky A,  $a$  je počáteční koncentrace látky A,  $x$  je úbytek koncentrace látky A během reakce a  $k_1$  ( $s^{-1}$ ) je rychlostní konstanta reakce 1. řádu. Integrací rovnice (8.2) v mezích  $t=0$  až  $t$ ,  $x=0$  až  $x$  dostaneme výraz pro výpočet okamžité koncentrace výchozí látky A v libovolném okamžiku reakce:

$$c_A = a \cdot \exp[-k_1 t] \quad (8.3).$$

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 nespotřebovává, a voda je ve značném nadbytku, lze ji považovat za reakci 1. řádu:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A \quad (8.5),$$

kde  $c_A$  je koncentrace sacharózy a  $k_1$  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

$$v_0 = k_0 \cdot c_A \quad (8.6).$$

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

$$v_K = k'_k \cdot c_A \quad (8.7).$$

Celková rychlost je součtem obou rychlostí

$$v = v_0 + v_K = (k_0 + k'_k) \cdot c_A \quad (8.8),$$

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

$$v = v_0 + v_K = (k_0 + k'_k \cdot c_{H_3O^+}) \cdot c_A \quad (8.9).$$

Při konstantní koncentraci  $H_3O^+$  iontů lze celou závorku považovat za rychlostní konstantu 1. řádu a ztotožnit s  $k_1$  ze vztahu (8.5). 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  $\alpha$  je při konstantní tloušťce vrstvy roztoku  $l$  (délka kyvety) přímo úměrný koncentraci opticky aktivní látky:

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^t \cdot c \cdot l \quad (8.10),$$

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 8-1). 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 (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** na str. **Chyba! Záložka není definována.**). Okamžitý úhel otočení roviny polarizovaného světla  $\alpha$  lze proto vyjádřit za pomoci hodnot úhlu otočení na počátku reakce  $\alpha_0$  (roztok sacharózy) a na konci reakce  $\alpha_\infty$  (roztok ekvimolární směsi glukózy a fruktózy) jako funkci doby reakce  $t$ :

$$\alpha = (\alpha_0 - \alpha_\infty) \cdot \exp[-k_1 t] + \alpha_\infty \quad (8.11),$$

resp.  $k_1$  vyjádřit:

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty} \quad (8.12).$$

**Tabulka 8-1** Specifická otáčivost látek

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

**Úkol:** Stanovte rychlostní konstantu inverze sacharózy.

**Experimentální vybavení:** Polarimetr, zdroj monochromatického světla (sodíková výbojka), roztok sacharózy o koncentraci  $25\text{g}/100\text{ cm}^3$ ,  $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  HCl, roztok „ $\alpha_\infty$ “ (odpovídá roztoku po úplně proběhlé reakci), kádinka o objemu  $50\text{ cm}^3$ , pipeta.

**Pracovní postup:**  $20\text{ cm}^3$  základního roztoku sacharózy smícháme v kádince s  $20\text{ cm}^3$  roztoku HCl, spustíme stopky, roztokem naplníme kyvetu polarimetru o délce  $20\text{ cm}$  a odečteme úhel otočení. Další úhly odečítáme zhruba v 5 minutových (5x), pak 10 minutových (5x) a 20 minutových (5x) intervalech. Nečekáme až do konce reakce, neboť trvá příliš dlouho a změříme roztok označený „ $\alpha_\infty$ “.

**Vyhodnocení:** Hodnoty času a úhlu a zapíšeme do tabulky a sestojíme graf závislosti  $\alpha = f(t)$ . Máme-li k dispozici PC a vhodný software, provedeme nelineární regresi  $\alpha$  (vysvětlovaná proměnná) proti  $t$  (vysvětlující proměnná), podle rovnice (8.11), jejíž platnost předpokládáme. Neznámými parametry zde jsou rychlostní konstanta  $k_1$ , úhel v čase  $t = 0$  (při smíchání roztoku)  $\alpha_0$  a za neznámou je vhodné považovat i úhel na konci reakce  $\alpha_\infty$ .

Orientační výsledek je možno získat i výpočtem průměrné rychlostní konstanty ze vztahu (8.12) ze všech (s výjimkou prvního a posledního, příp. více „posledních“) bodů. Zde je však nutné za okamžik počátku reakce považovat čas změření prvního úhlu, tento úhel za  $\alpha_0$  a čas  $t = 0$ . Časy všech ostatních bodů je nutné korigovat vzhledem k tomuto času. Za úhel  $\alpha_\infty$  je nutno dosadit experimentálně zjištěnou hodnotu (roztok „ $\alpha_\infty$ “).