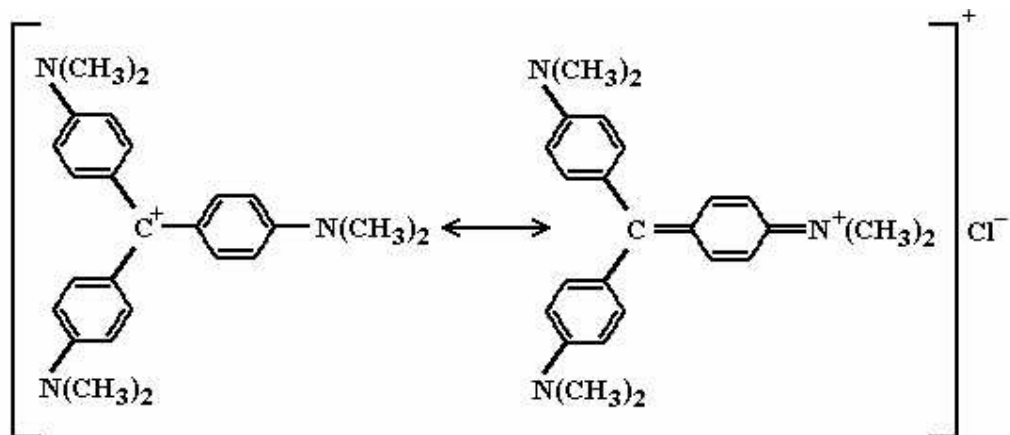


Studium chemické kinetiky reakce krystalové violeti s OH⁻ ionty



Teorie: Intenzivně fialově zbarvená forma krystalové violeti

reaguje s hydroxidovými anionty OH⁻ na bezbarvou neutrální formu. Reakční centrum (C^+) je obklopeno třemi objemnými skupinami a je tedy pro reagující ionty OH⁻ obtížně přístupné. Proto reakce krystalové violeti s hydroxidovými anionty probíhá ve srovnání s běžnými iontovými reakcemi pomalu a je možno ji sledovat jednoduchým způsobem.

$$\text{Reakční rychlost je určena vztahem } -\frac{dc}{dt} = k[\text{OH}^-]^r c^p, \quad (1)$$

kde k je rychlostní konstanta reakce, c je koncentrace kationtové (fialové) formy krystalové violeti a p , r jsou řády reakce vzhledem k příslušným reagujícím iontům.

V alkalickém prostředí, kde $[\text{OH}^-] \gg c_0$ (index 0 značí výchozí koncentraci, tj. koncentraci v čase $t = 0$), je $[\text{OH}^-]$ v průběhu reakce téměř konstantní a platí:

$$k' = k[\text{OH}^-]^r. \quad (2)$$

Takto definovaná konstanta k' je tedy závislá na $[\text{OH}^-]$.

$$\text{Rovnice (1) pak přejde na tvar } -\frac{dc}{dt} = k'c^p, \quad (3)$$

Protože se v průběhu reakce mění zbarvení reakční směsi, lze reakci sledovat fotometricky.

Zjistíme-li rychlostní konstantu k' při více teplotách T , můžeme z Arrheniovy rovnice $k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$ (4)

stanovit aktivační energii E_A a frekvenční faktor A . Symbol R značí univerzální plynovou konstantu. Využijeme k tomu linearizovaný tvar Arrheniovy rovnice:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}, \text{ kde zavedeme substituci: } \ln k = y, \ln A = a, -\frac{E_A}{R} = b, \frac{1}{T} = x.$$

Tím uvedený vztah přejde na tvar $y = a + bx$, což je rovnice přímky. Z její směrnice určíme aktivační energii, z úseku na ose y určíme frekvenční faktor.

Úkoly:

- 1) Pro reakci fialové formy krystalové violeti s hydroxidovými anionty určit řády reakce vzhledem k jednotlivým reaktantům.
- 2) Stanovit rychlostní konstantu k reakce pro teplotu 25 °C a pro 35 °C.
- 3) Určit aktivační energii a frekvenční faktor reakce.

Potřeby: Roztok krystalové violeti o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH, 5 odměrných baněk na 50 cm^3 , 2 kádinky 50 cm^3 , dělená pipeta 5 cm^3 , nedělená pipeta 5 cm^3 , stopky, kyveta 2 cm, fotometr, mikropipeta 20-200 μl .

Postup:

I) Sestrojení kalibrační křivky:

- Zapneme fotometr a necháme jej alespoň 15 minut žhavit.
- Do pěti odměrných baněk o objemu 50 cm^3 napipetujeme po řadě $0,5 \text{ cm}^3$, 1 cm^3 , $1,5 \text{ cm}^3$, 2 cm^3 a $2,5 \text{ cm}^3$ zásobního roztoku krystalové violeti a doplníme vodou na objem 50 cm^3 .
- Změříme absorbanci těchto roztoků při vlnové délce 585 nm v kyvetě o tloušťce 2 cm. Srovnávací vzorek je destilovaná voda.
- Z této závislosti vybereme pro další měření roztok s absorbcí mezi 0,7 až 0,9.
- Po 5 cm^3 tohoto vybraného roztoku napipetujeme do dvou čistých suchých kádinek a použijeme jej k měření časových závislostí.

II) Sledování časového průběhu reakce:

Pracujeme napřed při 25 °C, pak při 35 °C. Roztok krystalové violeti i roztok NaOH, stejně jako prostor pro kyvety ve spektrofotometru vždy před zahájením kinetického měření alespoň 15 minut temperujeme na potřebnou teplotu.

A) $0,004 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH

- Připravíme si stopky*.
- Do mikropipety nabereme $20 \mu\text{l}$ $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH.
- Do 5 cm^3 zředěného roztoku krystalové violeti v první kádince vystříkneme ze špičky těchto $20 \mu\text{l}$ $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH a **současně pustíme stopky**. Roztok zamícháme špičkou mikropipety, kterou jsme nabírali NaOH, dříve než ji z mikropipety odstraníme.
- Malým množstvím reakční směsi propláchneme kyvetu, pak ji roztokem naplníme a měříme absorbanci při 585 nm v jednominutových intervalech po dobu 15 minut (čas měříme od okamžiku smíchání NaOH s krystalovou violetí).
- Po skončení měření zbytek reakční směsi z kádinky i z kyvety vylejeme. Vše propláchneme destilovanou vodou.

B) $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH

- Provedeme obdobné měření jako v bodě (A), avšak pipetuje novou čistou špičkou $50 \mu\text{l}$ $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH místo $20 \mu\text{l}$ $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH.
- Po skončení práce kyvetu propláchneme ethanolem (jinak dojde k jejímu trvalému zabarvení a tím ke znehodnocení)!

* Je velmi vhodné využít režim automatického měření absorbance po zvoleném časovém intervalu a měřená data přímo ukládat do počítače. Je nutno měřit v časovém intervalu 1 minuta nebo kratším.

Vyhodnocení:

- 1) Z hodnot naměřených v bodě (I) zakreslíme kalibrační křivku, tj. závislost absorbance roztoků na koncentraci krystalové violeti. Z Lambertova-Beerova zákona plyne:

$$c = A \frac{c_0}{A_0}, \text{ kde} \quad (5)$$

c_0 koncentrace fialové formy krystalové violeti v čase $t = 0$ (je rovna koncentraci krystalové violeti ve vybraném kalibračním roztoku použitým pro kinetické měření před smícháním s NaOH).

c koncentrace fialové formy krystalové violeti v čase t po zahájení reakce

A_0 ... absorbance roztoku použitého pro kinetické měření před zahájením reakce

A absorbance reakční směsi v čase t

- 2) Stanovení řádu reakce vzhledem ke krystalové violeti:

Pokud $p = 1$, dostaneme řešením diferenciální rovnice (3) vztah $c = c_0 e^{-k't}$ (6)

po logaritmování $\ln c = \ln c_0 - k't$. (7)

Linearizační substituce (b je směrnice):

$$y = a + b x, \quad (7)$$

Vyneseme graficky závislost $y = f(x)$. Je-li grafem přímka, je reakce řádu prvního a rychlostní konstanta k je číselně rovna směrnici b této přímky. Rychlostní konstantu je nutno určit pro každou koncentraci hydroxidových aniontů zvlášť.

Není-li grafem přímka, neplatí předpoklad $p = 1$. Pak musíme řešit diferenciální rovnici (3) také pro $p = 2$, resp. $p = 0$, výsledné vztahy upravit na rovnice přímky a závislosti znázornit graficky. Rozhodneme, který graf je nejpodobnější přímce a tím určíme, která z uvažovaných hodnot p vyhovuje.

- 3) Stanovení řádu reakce vzhledem k hydroxidovým aniontům:

Do vztahu (2) dosadíme obě dvojice k , $[\text{OH}^-]$, určené v předchozím bodě. Získáme tak soustavu dvou rovnic o dvou neznámých k , r , kterou řešíme. Nejprve vypočteme hodnotu r a zaokrouhlíme ji na celé číslo (řád reakce bývá zlomkový jen u radikálových reakcí, studovaná reakce je však iontová).

- 4) Stanovení celkové rychlostní konstanty k :

Zaokrouhlenou hodnotu r dosadíme zpět do OBOU řešených rovnic a vypočteme tak dvě mírně odlišné hodnoty k . Ty zprůměrujeme.

- 5) Určení aktivační energie:

Body 2)-4) provedeme pro obě teploty. Tím získáme dvě hodnoty rychlostní

konstanty k . Řešením soustavy rovnic $k_1 = A e^{-\frac{E_A}{RT_1}}$, $k_2 = A e^{-\frac{E_A}{RT_2}}$ nebo soustavy

rovnic $\ln k_1 = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T_1}$, $\ln k_2 = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T_2}$ získáme hodnoty E_A , A .

Tyto hodnoty můžeme zjistit také graficky pomocí směrnice a úseku přímky

$y = a + bx$, kde $\ln k = y$, $\ln A = a$, $-\frac{E_A}{R} = b$, $\frac{1}{T} = x$.

Protokol:

- 1) Tabulka hodnot koncentrace fialové formy krystalové violeti a absorbance pro kalibrační křivku, kalibrační křivka.
- 2) Pro každou z teplot:
 - Tabulka obsahující následující údaje:

t(min)	0,004 mol.dm ⁻³ NaOH			0,01 mol.dm ⁻³ NaOH		
	A	c	ln c	A	c	ln c

- Grafy závislosti $\ln c = f(-t)$ pro obě koncentrace hydroxidových aniontů.
 - Hodnoty k_{r} pro obě hodnoty $[\text{OH}^-]$.
 - Řád reakce p .
 - Soustava rovnic pro stanovení k_{r} , její řešení, hodnoty k_{r} , p .
- 3) Výpočet hodnot E_{A} , A .
 - 4) Závěr: Hodnoty p , p , E_{A} , A (včetně správných jednotek), diskuse výsledků.