

2. KINETICKÁ ANALÝZA JEDNODUCHÝCH HOMOGENNÍCH REAKCÍ

2.1 Kinetická měření	2
2.1.1 Chemické metody	3
2.1.2 Fyzikální metody.....	3
2.2 Stanovení řádu reakce a rychlostní konstanty.....	4
2.1.1 Integrální metoda	4
Příklad 2-1 Stanovení řádu reakce a rychlostní konstanty integrální metodou.....	5
2.2.2 Metoda poločasů	7
Příklad 2-2 Stanovení řádu reakce a rychlostní konstanty metodou poločasů.....	8
Příklad 2-3 Stanovení řádu reakce metodou zlomkových časů	8
2.2.3 Diferenciální metody.....	9
2.2.3.1 Obecná diferenciální metoda	9
Příklad 2-4 Obecná diferenciální metoda.....	10
2.2.3.1 Van't Hoffova diferenciální metoda	12
Příklad 2-5 Určení řádu reakce van't Hoffovou diferenciální metodou	14
2.2.4 Stanovení dílčích reakčních řádů	15
2.2.4.1 Metoda počátečních reakčních rychlostí.....	16
Příklad 2-6 Degenerace reakčního řádu (při malém stupni přeměny)	16
2.2.4.2 Ostwaldova izolační metoda	17
Příklad 2-7 Ostwaldova izolační metoda	18

Zatím jsme se seznámili s tvary rychlostních rovnic pro různé typy reakcí a zjistili jsme, že řady reakce vzhledem k jednotlivým složkám nejsou obecně totožné se stechiometrickými koeficienty. Řád reakce i rychlostní konstantu je tedy třeba zjistit experimentálně, tj. zpracováním experimentálních dat o průběhu reakce.

2.1 KINETICKÁ MĚŘENÍ

Rychlosti reakcí se velmi různí. Některé reakce probíhají téměř okamžitě (neutralizace kyselin zásadami, reakce vodíku s kyslíkem po iniciaci např. přechodem elektrické jiskry ..), jiné naproti tomu téměř neznatelně (např. reakce vodíku s kyslíkem za normální teploty a za nepřístupu světla a jiné energie). Proto jsou experimentální metody v jednotlivých konkrétních případech značně odlišné.

Při kinetických studiích určujeme rychlost reakce při různém, známém složení reakční směsi. Měřicí metody nám obecně poskytují závislost koncentrace na čase, z níž můžeme pro každý okamžik odvodit reakční rychlost. Pro reakce probíhající v otevřeném (nástříkovém) nebo průtočném systému můžeme v některých případech použít zařízení*, které poskytují přímo hodnotu reakční rychlosti. Kinetická měření provádíme

- buď tak, že sledujeme změny reagujícího systému v čase, při čemž počáteční složení můžeme od jednoho měření k druhému měnit (vsádkové reaktory),
- nebo určujeme složení systému v *ustáleném stavu*, při čemž v jednotlivých měřeních měníme buď rychlost proudění reakční směsi, nebo její vstupní složení (průtokové reaktory)

Získávané údaje musí tedy charakterizovat složení reakční směsi nebo alespoň koncentraci klíčové složky (klíčových složek) nebo jinak popisovat stupeň konverze systému. V řadě případů to jsou údaje koncentrační, ale mohou to být i jiné údaje o systému, např. o jiné, třeba fyzikální veličině, z níž lze koncentraci klíčové složky nebo stupeň konverze odvodit. Při studiu soustav reakcí je třeba získávat tolik nezávislých údajů, kolik je klíčových složek, tj. nezávislých reakcí.

Složení reakční směsi nebo některou její fyzikální vlastnost určujeme

- odebráním a analýzou vzorků z reagujícího systému,
Po **odebrání vzorku** je nutno v něm ihned zastavit reakci, aby složení vzorku odpovídalo okamžiku, v němž byl odebrán (podle okolností: snížením teploty, zředěním reagujících látek, odstraněním aktivujícího činidla nebo vázáním některé z reagujících složek rychlou reakcí s nějakou přidanou pomocnou látkou, která ji přivede do nereaktivní formy – např. vysrážení, neutralizace).
Aby se odebráním vzorku co nejméně porušil reagující systém a jeho režim (aby se neochlazoval, neměnil tlak, neměnil poměr fází u reakcí probíhajících na fázovém rozhraní nebo ve více fázích, musí být objem odebíraného vzorku malý ve srovnání s objemem reakční směsi. To není problém u průtokového promíchávaného reaktoru, kde jsou vzorky odebírány na konci reaktoru, U reaktoru s pístovým tokem, kde jsou vzorky odebírány ve více místech po délce reaktoru, musí být odběr velmi malý. Je-li odebrání vzorků nesnadné, je třeba provést více pokusů a každý ukončit v jinou dobu.
Metoda odebrání vzorků má tu nevýhodu, že nedovoluje sledovat chemickou přeměnu nepřetržitým způsobem, její použití pro studium rychlých reakcí je obtížné a nedává bezprostřední odpověď.
- kontinuálním měřením určité vlastnosti systému.
Rozvoj fyzikálních metod a příslušné měřicí techniky značně rozšířil v chemické kinetice možnosti sledovat průběh reakcí **kontinuálně**. Čidla kontinuálně pracujících přístrojů mohou být umístěna přímo v reakční směsi nebo na výstupu z průtočných reaktorů. Je-li metoda vysoce citlivá, může být i ze vsádkového reaktoru nepřetržitě odebrán a analyzován malý proud reakční směsi, jestliže celkový objem tak-

* *Diferenciální reaktory* – používají se zvláště při studiu kinetiky reakcí katalyzovaných tuhými látkami. Jsou to průtokové reaktory pracující v ustáleném stavu, obsahují velmi malé množství katalyzátoru, takže množství reakčních složek, které při reakci vzniklo nebo zreagovalo, je malé ve srovnání s množstvím, které do reakce vstupuje. Složení vstupující a vystupující směsi se jen velmi málo liší. Jakou změnu koncentrace složek mezi vstupující a vystupující proudem považujeme za diferenciální záleží jednak na charakteru reakce, jednak na tom, jak přesné výsledky chceme získat – obvykle to bývá 3 až 5 %.

Vycházíme-li z čistých složek, je množství produktů tak malé, že jejich koncentrace na výstupu je téměř nulová. Reakční rychlost určená za těchto podmínek se nazývá *počáteční reakční rychlost*.

to odebrané směsi je nepatrný vzhledem k objemu reaktoru (např. byla použita hmotnostní spektrometrie ke sledování reakcí plynů za nízkých tlaků ve vsádkovém reaktoru).

Některá změna vlastností systému se může u vsádkových reaktorů projevovat mimo vlastní reakční prostor a být takto měřena:

- reakce spojené se změnou počtu molů nebo reakce, při nichž vzniká nebo se spotřebovává plynná složka mohou být sledovány na základě registrace tlaku na manometru umístěném vně reakčního prostoru o konstantním objemu,.
- lze měřit změny objemu reakční směsi nebo plynné složky v zásobníku u reakcí prováděných za konstantního tlaku; průběh reakcí provázených změnami hustoty reakční směsi lze sledovat též pomocí dilatometru.

Pokud se u průtokových systémů zařazuje za reaktor přímo plynový chromatograf, nejde o kontinuální způsob analýzy, neboť produkty z reaktoru procházejí sice nepřetržitě dávkovacím zařízením, ale do chromatografu jsou uváděny periodicky. Protože doby analýz mohou být poměrně krátké (minuty), blíží se toto uspořádání metodám kontinuálním. Podobně i spektrální metody, kde změření spektra trvá rovněž velmi krátkou dobu, nicméně není okamžité.

Metody používané ke sledování reakcí mohou být rozděleny na metody *chemické* a metody *fyzikální*.

2.1.1 CHEMICKÉ METODY

Abychom stanovili, do jakého stupně reakce pokročila, můžeme se obrátit ke klasickým metodám analytické chemie: odměrné, vázkové, k plynové analýze nebo ke stanovení organických funkčních skupin. Někdy je zapotřebí použít speciálních postupů nebo vyvinout originální pracovní techniku, vyžadují-li to podmínky pokusu.

Chemické metody jsou použitelné, můžeme-li odebírat dostatečně velké vzorky reakční směsi nebo analyzujeme-li reakční směs po skončení pokusu. Při volbě metody je třeba uvážit, která složka nebo funkční skupina je nejvhodnější ke sledování přeměny systému; u vícesložkových směsí je to zpravidla ta, která je stechiometricky v nedostatku, protože nejrychleji ubývá (klíčová složka). Pracujeme-li při malých konverzích, je důležitá i citlivost analytické metody. Důležitá je i doba potřebná k analýze – pracné analytické metody nejsou ke kinetickým měřením příliš vhodné. U složitějších reakčních směsí je často nutno reakční směs alespoň částečně rozdělit, zpravidla fyzikální metodou (chromatografií, absorpcí, adsorpcí, extrakcí, destilací ...). Chemické metody jsou obvykle pomalejší než metody fyzikální a nedávají tak bezprostřední odpověď.

2.1.2 FYZIKÁLNÍ METODY

mohou být používány jak k analýzám odebraných vzorků tak ke kontinuálnímu sledování reakce. Neposkytují přímo koncentrační údaje, ale údaje o zvolené fyzikální vlastnosti systému, která se v průběhu reakce mění. Požadavkem je, aby měřená vlastnost

- měla výrazně rozdílné hodnoty pro výchozí směs a pro reakční produkt, aby metoda byla dost citlivá,
- aby se měnila jednoduchým způsobem s koncentrací reaktantů a produktů, aby bylo možno její hodnoty snadno převést na údaje o koncentraci nebo konverzi. I když se nejsnáze interpretují metody, u kterých je vztah měřené veličiny ke koncentraci lineární, mohou být používány i metody, kde lineární vztah neexistuje – pak je nutno použít příslušný nelineární vztah, pokud existuje, nebo provést kalibraci. Sledování průběhu chemické přeměny měřením fyzikální vlastnosti selhává, jde-li o přeměnu, která není stechiometricky jednoduchá, tj. jde-li o soustavu reakcí. Někdy lze sledování určité kolektivní vlastnosti nahradit metodami, které místo jediného signálu poskytují spektrum, jehož jednotlivé části jsou charakteristické pro přítomné složky reakční směsi (např. spektrofotometrie, hmotnostní spektrografie). Jindy lze použít separační metody (např. chromatografii) a množství jednotlivých separovaných látek zjistit vhodným způsobem.

Příklady používaných fyzikálních metod uvádí následující tabulka.

Fyzikální metody

	Metoda	Měřená veličina	Typ reakce	Příklad reakce
<i>p</i>	Manometrie	tlak	reakce se změnou počtu molů	hydrogenace, dehydrogenace, rozklady
	Volumetrie	objem	plyných složek	
<i>V</i>	Dilatometrie	objem	reakce v kapalně fázi	polymerace
	Densitometrie	hustota	se změnou hustoty	
<i>ρ</i>	Gravimetrie	hmotnost	reakce tuhá látka-plyn	rozklady, oxidace, redukce
optické vlastnosti	Refraktometrie	index lomu	reakce kapalin	rozklady, oxidace, redukce dehydrogenace cykloalkanů na aromatické uhlovodíky
	Polarimetrie	optická otáčivost	reakce opticky aktivních látek	inverze sacharózy
	Spektr-fotometrie	intenzita propuštěného záření	obecně použitelná, vhodná i jako detekce při separačních metodách, vhodná i pro soustavy reakcí	
	Nefelometrie	zákal	studium růstu bakterií	
elektrické vlastnosti	Konduktometrie	elektrická vodivost	reakce se změnou počtu nebo povahy iontů	tvorba kvarterních amoniových solí
	Potenciometrie	elektromotorické napětí	reakce zahrnující ionty, reakce se změnou pH	hydrolyza esterů
	Polarografie	limitní difuzní proud	reakce iontů; reakce některých organických funkčních skupin	tvorba komplexů
	Měření dielektrické konstanty		reakce v koncentrovaných nebo nevodných prostředích	chlorace benzenu
Měření tlaku nasycených par			reakce v kapalných binárních směsích složek o rozdílných tenzích; malá spotřeba vzorku	
Měření tepelné vodivosti			reakce plynů (výměna tepla mezi dvěma tělesy o různých teplotách je usnadňována přítomností plynů)	<i>o-p</i> konverze vodíku
Viskozimetrie		viskozita	reakce v kapalně fázi	polymerace, degradace polymerů
Měření pružnosti		prodloužení vlivem konst. síly nebo síla za konst. prodloužení	reakce v pevném stavu	sledování stárnutí kaučuků
Hmotnostní spektrografie		hmotnostní spektrum	obecně použitelná, vhodná i pro soustavy reakcí	krakování uhlovodíků; reakce látek značených izotopy
Plynová chromatografie		separační metoda (následuje analýza)	obecně použitelná (kromě reakcí netěkavých látek), vhodná i pro soustavy reakcí	
Kapalinová chromatografie		separační metoda (následuje analýza)	obecně použitelná (kromě reakcí plynů), vhodná i pro soustavy reakcí	

Experimentální data se pak zpracovávají některou z dále uvedených metod.

2.2 STANOVENÍ ŘÁDU REAKCE A RYCHLOSTNÍ KONSTANTY

2.1.1 INTEGRÁLNÍ METODA

Experimentálně získaná časová závislost koncentrace se porovnává s údaji vyplývajícími z integrovaných tvarů rychlostních rovnic a to graficky nebo numericky. Zvolí se ta rychlostní rovnice, která nejlépe reprodukuje experimentální data.

Při *numerickém* zpracování dosadíme experimentálně zjištěné hodnoty koncentrací v jednotlivých časech do integrovaného tvaru předpokládané rychlostní rovnice. Při volbě rychlostní rovnice, odpovídající skutečnému průběhu reakce, zůstává hodnota rychlostní konstanty, vypočtené pro jednotlivé časy, prakticky stálá (prakticky znamená, že vypočtené hodnoty v důsledku experimentálních nepřesností mírně kolísají okolo určité hodnoty). Při tomto postupu současně zjistíme i průměrnou hodnotu rychlostní konstanty. Jestliže hodnota *k* vykazuje systematický růst nebo pokles s časem, je třeba vybrat jinou rychlostní rovnici

Při *grafickém* řešení vynášíme levou stranu předpokládané rychlostní rovnice (viz tabulka) proti času a hledáme takovou rovnici, která dává lineární průběh. Např. proti času vynášíme

- pro předpoklad prvního řádu $\ln(c_A/c_{A0})^*$ nebo pouze $\ln c_A$,
- pro druhý řád $(1/c_A - 1/c_{A0})^*$ nebo jen $1/c_A$, popř. $\ln \frac{c_{B0} \cdot c_A}{c_{A0} \cdot c_B}$ nebo jen $\ln \frac{c_A}{c_B}$
- pro třetí řád $(1/c_A^2 - 1/c_{A0}^2)^*$ nebo jen $1/c_A^2$

Rychlostní konstantu zjistíme ze směrnice lineární závislosti. Nevýhodou této metody je, že ji musíme provádět zkusmo.

Vzhledem k možnosti využití počítačů lze tuto metodu aplikovat i jinak než výše popsáním klasickým způsobem: vycházíme z obecného vztahu pro reakci n -tého řádu (odst 10.4.1),

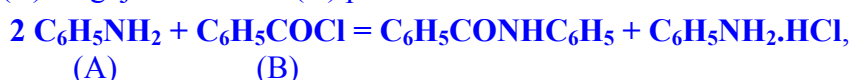
$$c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n} = |v_A| \cdot (n-1) \cdot k_c \cdot \tau \quad (2.1)$$

a metodou nejmenších čtverců vypočteme jak řád reakce n , tak rychlostní konstantu.

Metoda je vhodná v případech, kdy mechanismus není složitý a kdy lze učinit rozumný odhad řádu reakce, založený na stechiometrii nebo na předpokladech o reakčním mechanismu.

Příklad 2-1 Stanovení řádu reakce a rychlostní konstanty integrální metodou

Benzoylchlorid (B) reaguje s anilinem (A) podle stechiometrické rovnice



Při 25°C a počátečních koncentracích ve stechiometrickém poměru, $c_{A0} = 0,01$ a $c_{B0} = 0,005$ mol dm⁻³ byla naměřena tato závislost stupně přeměny na čase:

τ /min	2,5	5,6	9,6	14,6	21,5	32,5	52,2
α_B	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7

Stanovte celkový řád reakce a rychlostní konstantu.

Řešení:

Výchozí složky jsou ve stechiometrickém poměru, $c_{A0} = 2 c_{B0}$. Proto platí

$$c_{A0} = 2 c_{B0} - 2 c_{B0} \cdot \alpha_B \quad \text{a} \quad c_{B0} = c_{B0} - c_{B0} \cdot \alpha_B \quad [1],[2]$$

$$-\frac{dc_B}{d\tau} = k_{cB} \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \quad [3]$$

kde α_B je stupeň přeměny benzoylchloridu, α a β řády reakce vzhledem k anilinu a k benzoylchloridu.

$$c_{B0} \cdot \frac{d\alpha_B}{d\tau} = k_{cB} \cdot [2 c_{B0} \cdot (1 - \alpha_B)]^\alpha \cdot [c_{B0} \cdot (1 - \alpha_B)]^\beta \quad [4]$$

$$\frac{d\alpha_B}{d\tau} = k_{cB} \cdot 2^\alpha \cdot c_{B0}^{(\alpha+\beta)} \cdot (1 - \alpha_B)^{\alpha+\beta} \quad [5]$$

Po integraci

$$(1 - \alpha_B)^{(1-n)} - 1 = k_{cB} \cdot 2^\alpha \cdot c_{B0}^{(n-1)} \cdot (n-1) \cdot \tau \quad [6]$$

Vzhledem ke stechiometrii reakce

1. předpokládáme, že celkový řád reakce je $n = 2$ ($n = 1$ není pravděpodobné) a řády reakce vzhledem k jednotlivým složkám jsou $\alpha = 1$ a $\beta = 1$:

$$\underbrace{(1 - \alpha_B)^{(-1)} - 1}_{Y_1} = k_{cB} \cdot 2 \cdot c_{B0} \cdot \tau \quad [7]$$

* v tomto případě dostaneme přímkou, která prochází počátkem, v druhém případě vytíná přímkou na svislé ose úsek $\ln c_{A0}$, popř. $1/c_{A0}$ ($\ln c_{B0}/c_{A0}$), nebo $1/c_{A0}^2$

2. předpokládáme, že celkový řád reakce je $n = 3$, $\alpha = 2$ a $\beta = 1$:

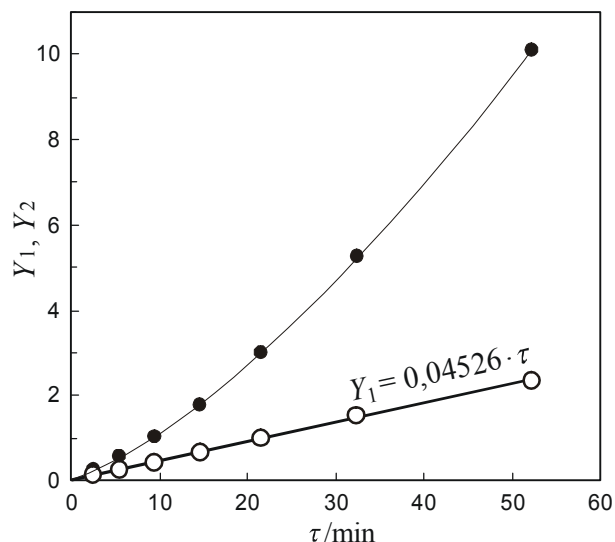
$$\frac{(1 - \alpha_B)^{(-2)} - 1}{Y_2} = k_{cB} \cdot 2^2 \cdot c_{B0}^2 \cdot \tau \quad [8]$$

Z experimentálních dat vypočteme levé strany rovnic [7] a [8] a vyneseme do grafu proti času. Rovnice, která vyhovuje experimentálním datům by měla být zobrazena přímkou procházející počátkem.

τ min	Y_1	k_{cB} $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$	Y_2	k_{cB} $\text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{min}^{-1}$
2,5	0,1111	4,4444	0,2346	938,3
5,6	0,2500	4,4643	0,5625	1004,5
9,6	0,4286	4,4643	1,0408	1084,2
14,6	0,6667	4,5662	1,7778	1217,7
21,5	1,0000	4,6512	3,0000	1395,3
32,5	1,5000	4,6154	5,2500	1615,4
52,2	2,3333	4,4700	10,1111	1937,0

Obr. 2-1 Grafické znázornění linearizovaných rychlostních rovnic druhého a třetího řádu

- druhý řád, rovnice [7]
- třetí řád, rovnice [8]



Z tabulky vypočtených hodnot i z obr. 2-1 je zřejmé, že experimentální data vyhovují předpokladu, že **reakce je druhého řádu – prvního vzhledem k A a prvního vzhledem k B**, neboť hodnoty výrazu Y_1 , vynesené proti času leží na přímce procházející počátkem, kdežto body o souřadnicích $[Y_2; \tau]$ leží na křivce. Také hodnoty k_{cB} , vypočtené z experimentálních hodnot pomocí rovnice [7] jsou konstantní, zatímco hodnoty vypočtené pomocí rovnice [8] s časem stoupají. Lineární regresi experimentálních dat byla získána rovnice

$$Y_1 = (1 - \alpha_B)^{(-1)} - 1 = 0,04526 \cdot \tau \quad [9]$$

Porovnáním vztahů [7] a [9] dostaneme

$$k_{cB} \cdot 2 \cdot c_{B0} = 0,04526$$

a odtud

$$k_{cB} = \frac{0,04526}{2 \cdot 0,005} = 4,526 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

2.2.2 METODA POLOČASŮ

Poločas reakce je veličina charakteristická pro danou reakci. Jednoznačně je definována pouze v případech, kdy do reakce vstupuje jediná výchozí látka nebo kdy výchozí látky jsou ve stechiometrickém poměru. V ostatních případech mluvíme o poločasu vzhledem k určité (obvykle klíčové) složce.

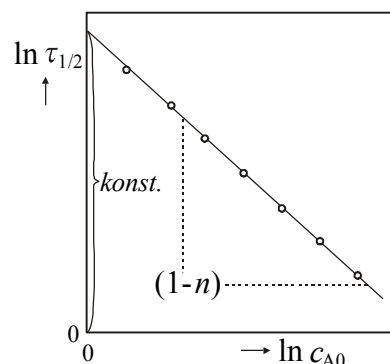
Pro jednosměrnou reakci n -tého řádu typu $\nu_A A \rightarrow$ produkty je poločas úměrný $(1-n)$ -té mocnině počáteční koncentrace (odst. 10.4.1). Po zlogaritmování dostaneme lineární vztah

$$\ln \tau_{1/2} = \underbrace{\ln \frac{2^{n-1} - 1}{|\nu_A| \cdot (n-1) \cdot k_c}}_{konst} + (1-n) \cdot \ln c_{A0} = konst + (1-n) \cdot \ln c_{A0} \quad (2.2)$$

z jehož směrnice určíme řád reakce n a z úseku $konst.$ rychlostní konstantu (Příklad 2-2)

$$k_c = \frac{2^{n-1} - 1}{|\nu_A| \cdot (n-1) \cdot e^{konst}} \quad (2.3)$$

Hodnotu směrnice a úseku lineární závislosti vypočteme řešením dvou rovnic o dvou neznámých, máme-li k dispozici dvě dvojice hodnot poločas-počáteční koncentrace, nebo, při větším počtu experimentálních dat např. metodou nejmenších čtverců (v nejhorším je možno odečíst hodnotu směrnice a úseku z grafu (obr. 2-2)



Obr. 2-2 Řád reakce metodou poločasů

Pro poločas reakce $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow$ produkty platí (odst. 10.4.2)

$$\tau_{1/2} = \frac{|\nu_A|^{\beta-1} \cdot (2^{n-1} - 1)}{|\nu_B|^\beta \cdot k_c \cdot (n-1)} \cdot c_{A0}^{1-n} = \frac{|\nu_B|^{\alpha-1} \cdot (2^{n-1} - 1)}{|\nu_A|^\alpha \cdot k_c \cdot (n-1)} \cdot c_{B0}^{1-n} \quad (2.4)$$

I v tomto případě je logaritmus poločasu lineární funkcí logaritmu počáteční koncentrace:

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \frac{|\nu_A|^{\beta-1} \cdot (2^{n-1} - 1)}{|\nu_B|^\beta \cdot k_c \cdot (n-1)} + (1-n) \cdot \ln c_{A0} = \ln \frac{|\nu_B|^{\alpha-1} \cdot (2^{n-1} - 1)}{|\nu_A|^\alpha \cdot k_c \cdot (n-1)} + (1-n) \cdot \ln c_{B0} \quad (2.5)$$

Metodu lze aplikovat nejen pro poločas, ale i pro jakýkoliv jiný zlomkový čas (tj. čas, za který dosáhne stupeň přeměny určité hodnoty). Jestliže do integrální rovnice n -tého řádu (2.1) dosadíme $c_A/c_{A0} = 1 - \alpha_A$, dostaneme pro závislost zlomkového času na počáteční koncentraci vztah

$$\ln \tau_{\alpha_A} = \ln \frac{|\nu_A|^{\beta-1} \cdot [(1 - \alpha_A)^{(1-n)} - 1]}{|\nu_B|^\beta \cdot k_c \cdot (n-1)} + (1-n) \cdot \ln c_{A0} \quad (2.6)$$

Řád reakce je možno pomocí zlomkových časů určit také z jediné experimentálně získané časové závislosti okamžité koncentrace výchozí látky, $c_A = c_A(\tau)$. Z rovnice (2.6) pro poměr dvou zlomkových časů τ_1 a τ_2 , v nichž reakce dosáhne stupeň přeměny hodnot α_{A1} a α_{A2} , dostaneme

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{(1 - \alpha_{A1})^{1-n} - 1}{(1 - \alpha_{A2})^{1-n} - 1} \quad (2.7)$$

Pro určitý řád reakce n nabývá poměr zlomkových časů určité hodnoty. Řád reakce určíme porovnáním hodnoty poměru τ_1/τ_2 vypočtené z experimentálních dat s hodnotami tohoto poměru, vypočtenými pro různé řády reakce, jak ukazuje Příklad 2-3.

Příklad 2-2 Stanovení řádu reakce a rychlostní konstanty metodou poločasů

Reakce $B + D = R$ probíhá v methanolovém roztoku při konstantní teplotě a konstantním objemu. Pro poločas byly pro různé výchozí koncentrace zjištěny hodnoty:

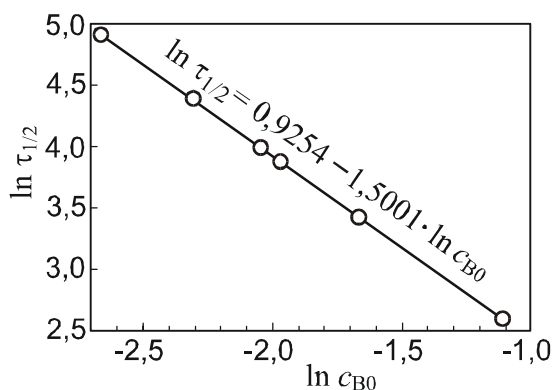
$c_{B0} = c_{D0} / \text{mol dm}^{-3}$	136	80	54	48	30,5	13,3
$\tau_{1/2} / \text{min}$	0,07	0,10	0,13	0,14	0,19	0,33

Stanovte celkový řád reakce a rychlostní konstantu.

Řešení:

Podle vztahu (2.2) je logaritmus poločasu lineární funkcí logaritmu počáteční koncentrace:

$\ln \tau$	$\ln c_{B0}$
2,5	938,3
5,6	1004,5
9,6	1084,2
14,6	1217,7
21,5	1395,3
32,5	1615,4
52,2	1937,0



Obr. 2-3 Stanovení řádu reakce a rychlostní konstanty metodou poločasů

Lineární regresi experimentálních dat:

$$\ln \tau_{1/2} = 0,9254 - 1,5001 \cdot \ln c_{B0} \quad [1]$$

Z porovnání rovnice [1] se vztahem (2.2) pro řád reakce dostaneme

$$1 - n = -1,5001 \Rightarrow n = 2,5$$

$$a \quad \frac{2^{(2,5-1)} - 1}{(2,5-1) \cdot k_c} = e^{0,9254} \Rightarrow k_c = \frac{2^{1,5} - 1}{1,5 \cdot e^{0,9254}} = 0,48316 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1,5} \text{ min}^{-1}$$

Příklad 2-3 Stanovení řádu reakce metodou zlomkových časů

Při sledování rozkladu jisté látky v benzenovém roztoku byla při teplotě 70°C naměřena časová závislost okamžité koncentrace rozkládající se látky:

τ min	c_A mol dm ⁻³	τ min	c_A mol dm ⁻³
0	0,2500	10,2	0,1810
1,3	0,2380	22,2	0,1400
2,1	0,2310	35,3	0,1135
5,6	0,2060	44,5	0,1010

Stanovte řád reakce.

Řešení:

Podle vztahu (2.7) je hodnota poměru dvou zlomkových časů charakteristická pro určitý řád reakce. Zvolíme např.

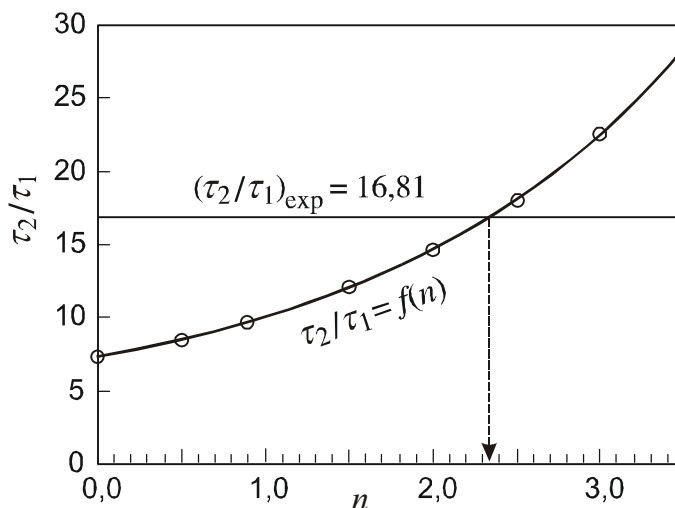
$$\tau_1 = 2,1 \text{ min a } \tau_2 = 35,3 \text{ min, je } c_{A1}/c_{A0} = 1 - \alpha_{A1} = 0,238/0,25 = 0,952 \text{ (} c_{A0} = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}\text{)}$$
$$\text{a } c_{A2}/c_{A0} = 1 - \alpha_{A2} = 0,1135/0,25 = 0,454$$

dostaneme

$$\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)_{\text{teorie}} = \frac{(1 - \alpha_{A2})^{1-n} - 1}{(1 - \alpha_{A1})^{1-n} - 1} = \frac{0,952^{(1-n)} - 1}{0,454^{(1-n)} - 1} \quad [1]$$

Hodnoty poměru τ_2/τ_1 pro různé řády reakce vypočtené ze vztahu [1] jsou uvedeny v následující tabulce a grafu:

n	$(\tau_2/\tau_1)_{\text{teorie}}$
0,0	7,184
0,5	8,418
0,9	9,644
1,5	12,009
2,0	14,622
2,1	15,232
2,2	15,875
2,3	16,553
2,5	18,025
3,0	22,489
3,5	28,379



Obr. 2-4 Hodnoty poměru τ_2/τ_1 pro různé řády reakce (vztah [1])

Z experimentálních dat vypočteme

$$\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)_{\text{exp}} = \frac{35,3}{2,1} = 16,81 \quad [2]$$

Porovnání se závislostí $(\tau_2/\tau_1)_{\text{teorie}}$ na řádu reakce (obr. 2-4) ukazuje, že tato experimentální hodnota odpovídá řádu reakce

$$n = 2,35$$

2.2.3 DIFERENCIÁLNÍ METODY

vycházejí z rychlostní rovnice v diferenciální formě

$$r = k_c \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \dots \quad (2.8)$$

2.2.3.1 Obecná diferenciální metoda

Dělením okamžité rychlosti součinem koncentrací v různých mocninách je možno postupnými aproximacemi najít takové hodnoty dílčích řádů reakce, pro které dostaneme ve všech případech prakticky stejnou hodnotu rychlostní konstanty

$$k_c = \frac{r}{c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \dots} \quad (2.9)$$

Metoda není omezena jen na případy, kdy jsou reagující látky ve stechiometrickém poměru. Je užitečná při studiu reakcí vyšších řádů, kdy je integrální metoda velmi pracná.

Příklad 2-4 Obecná diferenciální metoda

Oxidace oxidu dusného, $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) = 2 \text{NO}_2 (\text{g})$, byla sledována při teplotě 50°C za konstantního objemu měřením celkového tlaku za použití bromnaftalenu ($\rho = 1,49 \text{ g cm}^{-3}$) jako manometrické kapaliny. Označíme NO jako složku A, O_2 jako složku B a NO_2 jako složku C. V následující tabulce je uveden úbytek celkového tlaku v reaktoru v závislosti na čase při počátečních tlacích $p_{A0} = 121,6 \text{ mm}$ a $p_{B0} = 105 \text{ mm}$ bromnaftalenu.

Tabulka 1

čas		$p_0 - p$	čas		$p_0 - p$	čas		$p_0 - p$
min	s	mm bromnaftalenu	min	s	mm bromnaftalenu	min	s	mm bromnaftalenu
0	50	13,0	3	40	30,7	11	10	44,4
1	20	18,0	4	10	32,4	15	10	47,8
1	40	20,6	5	10	35,4	18	10	49,5
2	10	23,6	6	10	37,5	24	30	51,2
2	40	26,2	7	10	39,5			
3	10	28,5	9	10	42,4			

Stanovte řád reakce a rychlostní konstantu.

Řešení:

Bilance: klíčová složka je A (NO)

$$c_A = c_{A0} - 2x, \quad (x = \xi/V)$$

$$p_A = p_{A0} - 2x \cdot RT = p_{A0} - 2y \quad \text{kde } y = x \cdot RT$$

$$c_B = c_{B0} - x,$$

$$p_B = p_{B0} - x \cdot RT = p_{B0} - y$$

$$c_C = 2x,$$

$$p_C = 2x \cdot RT = 2y$$

$$\text{celkový tlak: } p = p_A + p_B + p_C = \underbrace{p_{A0} + p_{B0}}_{p_0} - y$$

Úbytek celkového tlaku je tedy roven y :

$$y = p_0 - p$$

Rychlost reakce

$$r = \frac{dp_A}{(-2) d\tau} = \frac{dp_B}{(-1) d\tau} = \frac{dp_C}{(+2) d\tau} = \frac{dy}{d\tau} = \frac{d(p_0 - p)}{d\tau} \quad [1]$$

Hodnoty reakčních rychlostí zjistíme jako směrnice tečen ke křivce $y-\tau$ (obr. 2-5) v jednotlivých bodech. Experimentální hodnoty tlaků vyjádříme v kPa, čas v sekundách:

$$p_{A0} = 121,6 \cdot \frac{1,49}{13,59} \cdot \frac{101,325}{760} = 1,7775 \text{ kPa}$$

$$p_{B0} = 105 \cdot \frac{1,49}{13,59} \cdot \frac{101,325}{760} = 1,5348 \text{ kPa}$$

$$y = (p_0 - p) \cdot \frac{1,49}{13,59} \cdot \frac{101,325}{760}$$

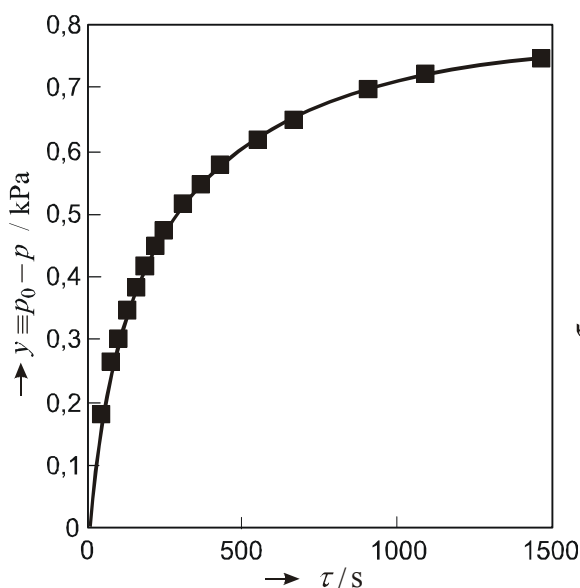
V souřadnicích $[\tau/y; \tau]$ (obr. 2-5b) mohou být experimentální data vyjádřena rovnicí přímky

$$\frac{\tau}{y} = 1,2042 \cdot \tau + 224,4647, \quad [2]$$

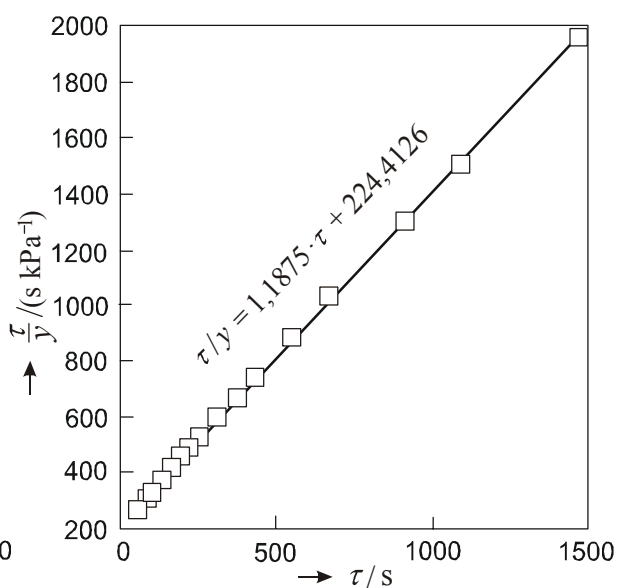
jejíž konstanty byly získány lineární regresí. Z této rovnice byly vypočteny hodnoty směrnic v jednotlivých časech (jsou uvedeny ve čtvrtém sloupci tabulky 2.

Tabulka 2

τ s	$y = p_0 - p$ kPa	τ/y	$10^3 \frac{dy}{d\tau}$ kPa s ⁻¹	$X_2 \equiv (p_{A0} - 2y)(p_{B0} - y)$ kPa ²	$X_3 \equiv (p_{A0} - 2y)^2(p_{B0} - y)$ kPa ³	$10^3 k_{p2}$ kPa ⁻¹ s ⁻¹	$10^3 k_{p3}$ kPa ⁻² s ⁻¹
50	0,1900	263,1	2,7865	1,879	2,626	1,483	1,061
80	0,2631	304,1	2,1996	1,591	1,991	1,382	1,105
100	0,3011	332,1	1,9056	1,450	1,704	1,314	1,118
130	0,3450	376,8	1,5640	1,294	1,407	1,209	1,111
160	0,3830	417,8	1,3067	1,165	1,179	1,121	1,109
190	0,4166	456,1	1,1080	1,056	0,997	1,049	1,111
220	0,4488	490,2	0,9514	0,956	0,841	0,995	1,131
250	0,4736	527,9	0,8258	0,881	0,732	0,937	1,129
310	0,5175	599,1	0,6391	0,755	0,561	0,846	1,139
370	0,5482	675,0	0,5093	0,672	0,458	0,758	1,112
430	0,5774	744,7	0,4153	0,596	0,371	0,697	1,119
550	0,6198	887,4	0,2914	0,492	0,265	0,592	1,101
670	0,6490	1032,3	0,2157	0,425	0,204	0,508	1,059
910	0,6987	1302,4	0,1318	0,318	0,121	0,415	1,091
1090	0,7236	1506,4	0,0973	0,268	0,089	0,363	1,099
1470	0,7484	1964,2	0,0578	0,221	0,062	0,262	0,933



(a)



(b)

Obr. 2-5 (a) Úbytek celkového tlaku jako funkce času, (b) Linearizovaná experimentální data

(a) Předpokládáme, že reakce je celkově druhého řádu a je popsána rychlostní rovnicí

$$r = \frac{dy}{d\tau} = k_{p2} \cdot p_A \cdot p_B = k_{p2} \cdot (p_{A0} - 2y) \cdot (p_{B0} - y) \quad [3]$$

(b) Předpokládáme, že reakce je celkově třetího řádu, druhého vzhledem k oxidu dusnatému (A) a prvního vzhledem ke kyslíku (B). Rychlostní rovnice má pak tvar

$$r = \frac{dy}{d\tau} = k_{p3} \cdot p_A^2 \cdot p_B = k_{p3} \cdot (p_{A0} - 2y)^2 \cdot (p_{B0} - y) \quad [4]$$

Pak pro jednotlivé časy vypočítáme hodnoty součinů

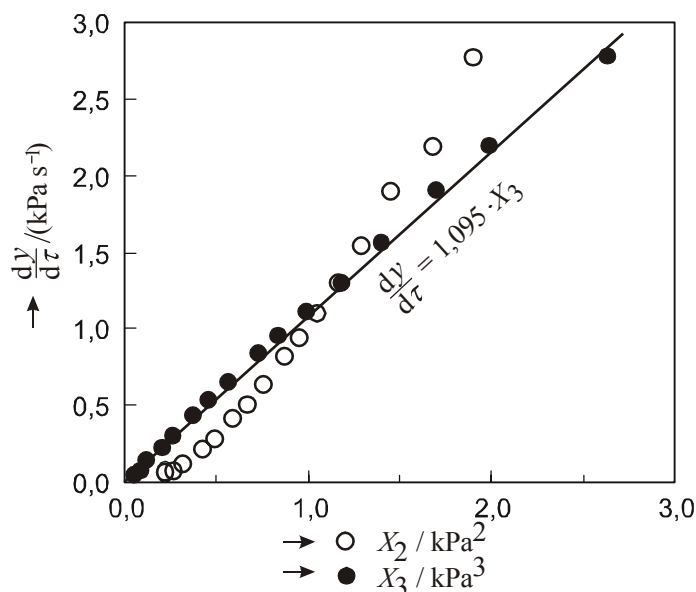
$$X_2 \equiv (p_{A0} - 2y)(p_{B0} - y) \quad \text{a} \quad X_3 \equiv (p_{A0} - 2y)^2(p_{B0} - y)$$

(pátý a šestý sloupec tabulky 2) a zjistíme, zda některý z uvedených předpokladů vyhovuje experimentálním datům a to

- numericky – vypočítáme hodnoty rychlostní konstanty jednak z rychlostní rovnice [3] (k_{p2} , sedmý sloupec tabulky), jednak z rovnice [4] (k_{p3} , osmý sloupec tabulky). Zatímco hodnoty rychlostních konstant k_{p2} s rostoucím stupněm přeměny klesají od $1,483 \cdot 10^{-3}$ na $0,262 \cdot 10^{-3}$ $\text{kPa}^{-1} \text{s}^{-1}$, hodnoty k_{p3} jsou konstantní. Střední hodnota rychlostní konstanty vypočtená za předpokladu, že **reakce je celkově třetího řádu** je

$$k_{p3} = (1,096 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \text{ kPa}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

- graficky – vyneseme rychlost reakce, $(dy/d\tau)$ jednak proti součinu $X_2 \equiv (p_{A0} - 2y)(p_{B0} - y)$



(body jsou označeny prázdnými kroužky) a jednak proti součinu $X_3 \equiv (p_{A0} - 2y)^2(p_{B0} - y)$ (plné kroužky). Z obr. 2-6 je patrné, že experimentální data jsou dobře vystižena rovnicí [4] – závislost reakční rychlosti na X_3 je přímková se směrnici

$$k_{p3} = (1,095 \pm 0,009) \cdot 10^{-3} \text{ kPa}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Obr. 2-6 Korelace experimentálních dat

2.2.3.1 Van't Hoffova diferenciální metoda

Jestliže vycházíme z jediné výchozí složky, nebo jsou-li výchozí složky ve stechiometrickém poměru ($c_{A0}/v_A = c_{B0}/v_B$, $c_A/v_A = c_B/v_B$), může být diferenciální rychlostní rovnice tvar

$$r = k_c \cdot (v_B / v_A)^\beta \cdot c_A^n = k_c \cdot (v_A / v_B)^\alpha \cdot c_B^n \quad (2.10)$$

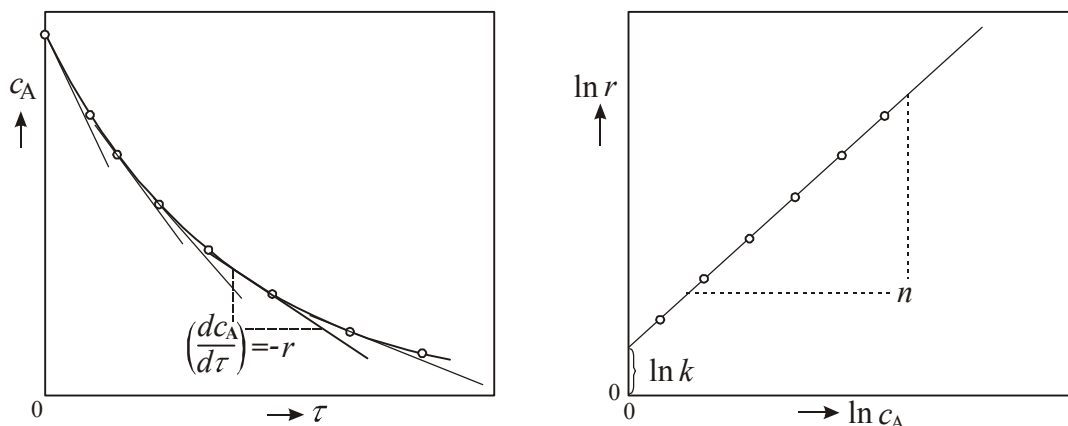
Po zlogaritmování dostaneme lineární vztah,

$$\ln r = \ln \underbrace{\left[k_c \cdot (v_B / v_A)^\beta \right]}_{\text{konst}'} + n \cdot \ln c_A = \ln \underbrace{\left[k_c \cdot (v_A / v_B)^\alpha \right]}_{\text{konst}''} + n \cdot \ln c_B \quad (2.11)$$

Většinou máme k dispozici pouze *integrální* data, tj. závislost okamžité koncentrace výchozí látky na čase. Pak je třeba nejprve zjistit rychlost reakce pro jednotlivé hodnoty okamžitých koncentrací, tj. směrnice křivky $c_A = c_A(\tau)$ (popř. křivky $c_B = c_B(\tau)$) v jednotlivých bodech. Je možno postupovat

- graficky - stanovením tečny ke křivce $c_A = c_A(\tau)$ (popř. ke křivce $c_B = c_B(\tau)$), proložené experimentálními body, jak schematicky ukazuje obr. 2-7.
- numericky - aproximací křivky polynomem a jeho derivací

Směrnice lineární závislosti $\ln r$ na $\ln c_A$ je rovna celkovému řádu reakce a z hodnoty úseku na svislé ose vyhodnotíme rychlostní konstantu.



Obr. 2-7 (a) Určení reakční rychlosti jako směrnice tečny ke křivce $c_A(\tau)$
 (b) Určení řádu reakce a rychlostní konstanty

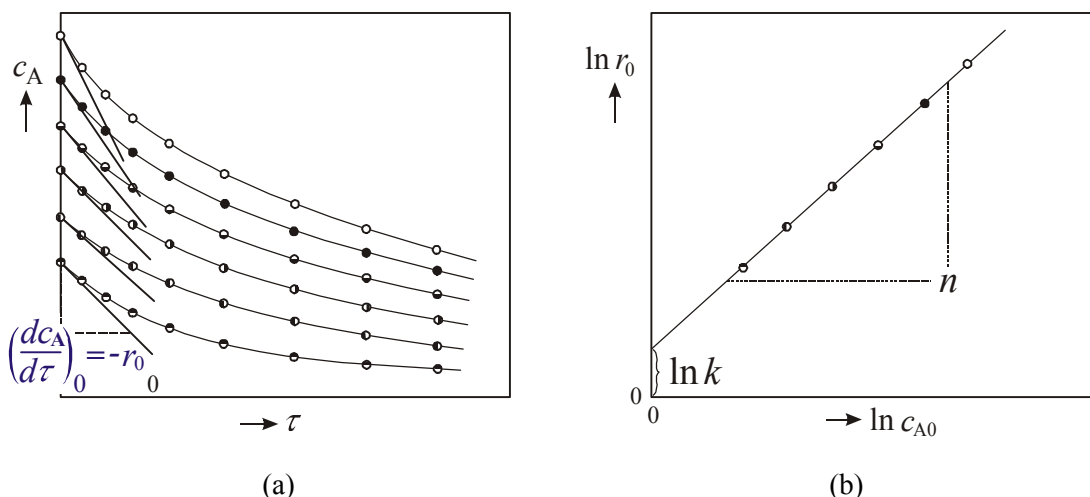
Diferenciální metodu je možno aplikovat také na počáteční reakční rychlosti

$$r_0 = k_c \cdot (v_B / v_A)^\beta \cdot c_{A0}^n = k_c \cdot (v_A / v_B)^\alpha \cdot c_{B0}^n \quad (2.12)$$

Zde je nejprve zapotřebí určit hodnoty počátečních rychlostí při různých počátečních koncentracích výchozí látky (obr. 2-8a). Řád a rychlostní konstantu pak zjišťujeme pomocí rovnice

$$\ln r_0 = \ln \underbrace{[k_c \cdot (v_B / v_A)^\beta]}_{\text{konst}'} + n \cdot \ln c_{A0} = \ln \underbrace{[k_c \cdot (v_A / v_B)^\alpha]}_{\text{konst}''} + n \cdot \ln c_{B0} \quad (2.13)$$

Počáteční rychlost je dána směrnicí, vedenou ke křivce $c_A = c_A(\tau)$ (popř. ke křivce $c_B = c_B(\tau)$) v bodě pro $\tau = 0$.



Obr. 2-8 (a) Určení počáteční reakční rychlosti jako směrnice tečny ke křivkám $c_A(\tau)$
 (b) Určení řádu reakce a rychlostní konstanty pomocí počátečních rychlostí

Příklad 2-5 Určení řádu reakce van't Hoffovou diferenciální metodou

Rozklad látky A v plynné fázi byl sledován při teplotě 50°C při třech počátečních koncentracích s těmito výsledky:

Tabulka 1

1. $c_{A0} = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$		2. $c_{A0} = 0,08 \text{ mol dm}^{-3}$		3. $c_{A0} = 0,12 \text{ mol dm}^{-3}$	
$\frac{\tau}{\text{s}}$	$\frac{c_A}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{\tau}{\text{s}}$	$\frac{c_A}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{\tau}{\text{s}}$	$\frac{c_A}{\text{mol dm}^{-3}}$
40	0,037	20	0,072	4	0,115
70	0,035	30	0,068	12	0,106
220	0,028	65	0,058	19	0,100
320	0,025	100	0,052	31	0,091
404	0,023	170	0,043	46	0,082
642	0,019	325	0,032	64	0,074
		425	0,027	87	0,066

Stanovte řád reakce a rychlostní konstantu rozkladu.

Řešení:

Vycházíme z jediné reakční složky. Diferenciální rychlostní rovnice má tedy tvar

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_c \cdot c_A^n \quad [1]$$

(a) *Výpočet pomocí okamžitých rychlostí.* Z experimentálních závislostí okamžité koncentrace výchozí látky A na čase (obr. 2-9) byly vyhodnoceny okamžité reakční rychlosti. Pro jednotlivé pokusy byly závislosti $c_A = c_A(\tau)$ vyjádřeny polynomem a v jednotlivých bodech byly vypočítány hodnoty derivací $dc_A/d\tau$ (mohou být zjištěny také graficky jako směrnice křivek $c_A = c_A(\tau)$). Logaritmy okamžitých rychlostí vyneseny proti logaritmům okamžitých koncentrací (obr. 2-10) dávají přímkou, jejíž rovnice

$$\ln r = 2,495 \cdot \ln c_A - 1,3192 \quad [2]$$

byla získána lineární regresí hodnot uvedených v tabulce 2. Z porovnání s logaritmovanou rovnicí [1] pro řád reakce dostaneme

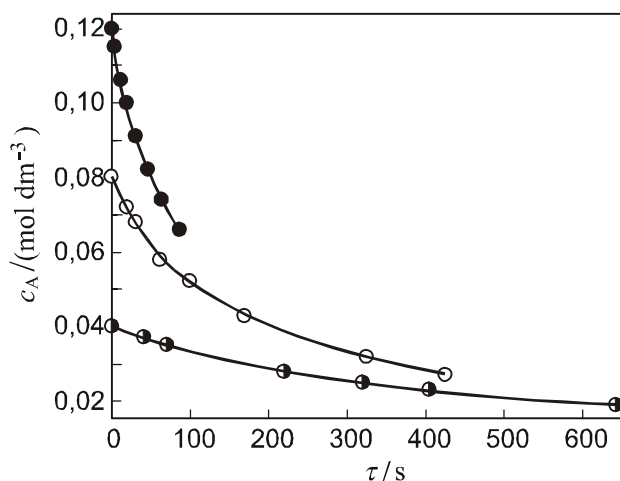
$$n = 2,495 \doteq 2,5$$

a pro rychlostní konstantu

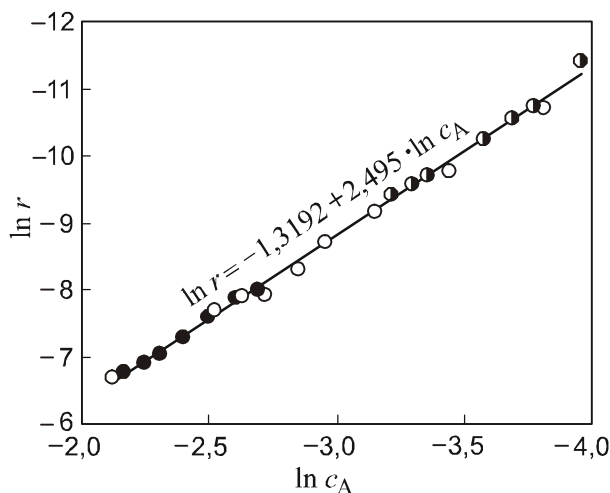
$$\ln k_c = -1,3192 \Rightarrow k_c = 0,267 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1,5} \text{ s}^{-1}$$

Tabulka 2

1. $c_{A0} = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$		2. $c_{A0} = 0,08 \text{ mol dm}^{-3}$		3. $c_{A0} = 0,12 \text{ mol dm}^{-3}$	
$\frac{\tau}{\text{s}}$	$\frac{r \equiv -(dc_A/d\tau)}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}$	$\frac{\tau}{\text{s}}$	$\frac{r \equiv -(dc_A/d\tau)}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}$	$\frac{\tau}{\text{s}}$	$\frac{r \equiv -(dc_A/d\tau)}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}$
0	$8,172 \cdot 10^{-5}$	0	$4,578 \cdot 10^{-4}$	0	$1,263 \cdot 10^{-3}$
40	$7,050 \cdot 10^{-5}$	20	$3,744 \cdot 10^{-4}$	4	$1,165 \cdot 10^{-3}$
70	$6,167 \cdot 10^{-5}$	30	$3,395 \cdot 10^{-4}$	12	$1,002 \cdot 10^{-3}$
220	$3,498 \cdot 10^{-5}$	65	$2,453 \cdot 10^{-4}$	19	$8,701 \cdot 10^{-4}$
320	$2,608 \cdot 10^{-5}$	100	$1,641 \cdot 10^{-4}$	31	$6,774 \cdot 10^{-4}$
404	$2,165 \cdot 10^{-5}$	170	$1,041 \cdot 10^{-4}$	46	$5,002 \cdot 10^{-4}$
642	$1,135 \cdot 10^{-5}$	325	$5,658 \cdot 10^{-5}$	64	$3,777 \cdot 10^{-4}$
		425	$2,241 \cdot 10^{-5}$	87	$3,662 \cdot 10^{-4}$



Obr. 2-9 Experimentální data $c_A = c_A(\tau)$



Obr. 2-10 Linearizovaná koncentrační závislost okamžité rychlosti

(b) *Výpočet pomocí počátečních rychlostí.* Z experimentálních závislostí okamžité koncentrace výchozí látky A na čase vyhodnotíme počáteční reakční rychlosti a použijeme logaritmované rovnice [1] ve tvaru

$$\ln \left(-\frac{dc_A}{d\tau} \right)_0 = \ln k_c + n \cdot \ln c_{A0} \quad [3]$$

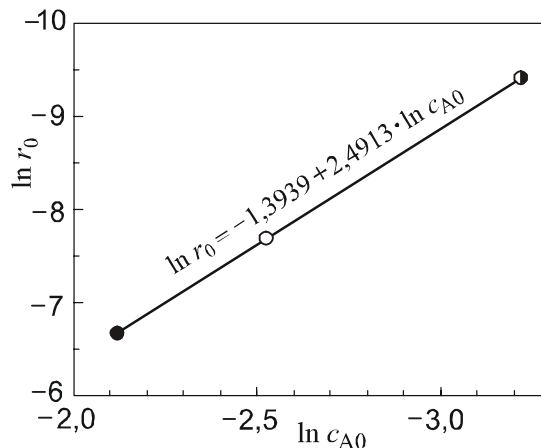
Hodnoty logaritmů počátečních rychlostí (první řádek tabulky 2, $\tau = 0$) jsou vyneseny jako funkce $\ln c_{A0}$ v grafu na obr. 2-11. Závislost je lineární:

$$\ln r_0 = 2,4913 \cdot \ln c_A - 1,3939 \quad [4]$$

Odtud $n = 2,4913 \approx 2,5$

a $\ln k_c = -1,3939$

$$k_c = 0,248 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1,5} \text{ s}^{-1}$$



Obr. 2-11 Stanovení řádu reakce a rychlostní konstanty pomocí počátečních rychlostí

2.2.4 STANOVENÍ DÍLČÍCH REAKČNÍCH ŘÁDŮ

V případě většího počtu reakčních složek je k sestavení rychlostní rovnice zapotřebí znát i řády reakce vzhledem k jednotlivým složkám. Pro obecnou reakci typu



má diferenciální rychlostní rovnice tvar

$$r \left(= -\frac{dc_A}{|\nu_A| d\tau} = -\frac{dc_B}{|\nu_B| d\tau} = \frac{dc_C}{|\nu_C| d\tau} \right) = k_c \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot c_C^\gamma \quad (2.12)$$

Při stanovení dílčích řádů reakce, α , β a γ , je možno postupovat dvojím způsobem:

2.2.4.1 Metoda počátečních reakčních rychlostí

Provedeme dva pokusy, při nichž stanovíme počáteční reakční rychlost (buď měřením při malých stupních přeměny – asi do 5 %, nebo derivací křivky $c_A(\tau)$ v bodě pro $\tau = 0$) za podmínek, při kterých budou všechny podmínky stejné, jen počáteční koncentrace jedné z látek, např. A budou různé. Pak platí

$$(r_0)_1 = k_c \cdot (c_{A0})_1^\alpha \cdot c_{B0}^\beta \cdot c_{C0}^\gamma \quad (2.14)$$

$$(r_0)_2 = k_c \cdot (c_{A0})_2^\alpha \cdot c_{B0}^\beta \cdot c_{C0}^\gamma \quad (2.15)$$

odtud

$$\frac{(r_0)_1}{(r_0)_2} = \frac{(c_{A0})_1^\alpha}{(c_{A0})_2^\alpha} \Rightarrow \alpha = \frac{(r_0)_1 / (r_0)_2}{(c_{A0})_1 / (c_{A0})_2} \quad (2.16)$$

Při další sadě pokusů volíme stejné počáteční koncentrace A a C, měníme c_{B0} a zjistíme β a při stanovení γ měníme c_{C0} při stejných c_{A0} a c_{B0} .

Příklad 2-6 Degenerace reakčního řádu (při malém stupni přeměny)

Průběh reakce



byl sledován ve vodném roztoku při teplotě 25°C. Při různých počátečních koncentracích byl měřen čas potřebný k tomu, aby koncentrace iontů BrO_3^- klesla o 0,001 mol dm⁻³:

pokus č.	$\frac{c_{A0}}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{c_{B0}}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{c_{C0}}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{\tau}{\text{s}}$
1	1/15	1/30	1/10	21,3
2	2/15	1/30	1/10	10,7
3	1/15	1/15	1/10	10,5
4	1/15	1/30	1/5	5,3

Stanovte řády reakce vzhledem k jednotlivým složkám, celkový řád reakce a hodnotu rychlostní konstanty k_c .

Řešení:

V počátečních stádiích je kinetika reakce popsána diferenciální rychlostní rovnicí

$$r_0 = \left(\frac{dc_A}{(-5) d\tau} \right)_0 = \left(\frac{dc_B}{(-1) d\tau} \right)_0 = \left(\frac{dc_C}{(-6) d\tau} \right)_0 = k_c \cdot c_{A0}^\alpha \cdot c_{B0}^\beta \cdot c_{C0}^\gamma \quad [1]$$

Střední rychlost změny BrO_3^- iontů, vypočtenou z experimentálních dat jako poměr změny koncentrace ($c_B - c_{B0} = -0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) a času, za který bylo této změny dosaženo (poslední sloupec tabulky) je možno považovat za počáteční, neboť stupeň přeměny B je velmi malý (0,03). Po dosazení hodnot pro uvedené čtyři pokusy do rovnice [1] tedy platí

$$1. \left(-\frac{dc_B}{d\tau} \right)_0 \doteq -\frac{(-0,001)}{21,3} = k_c \cdot \left(\frac{1}{15} \right)^\alpha \cdot \left(\frac{1}{30} \right)^\beta \cdot \left(\frac{1}{10} \right)^\gamma \quad [2]$$

$$2. \left(-\frac{dc_B}{d\tau} \right)_0 \doteq -\frac{(-0,001)}{10,7} = k_c \cdot \left(\frac{2}{15} \right)^\alpha \cdot \left(\frac{1}{30} \right)^\beta \cdot \left(\frac{1}{10} \right)^\gamma \quad [3]$$

$$3. \left(-\frac{dc_B}{d\tau} \right)_0 \doteq -\frac{(-0,001)}{10,5} = k_c \cdot \left(\frac{1}{15} \right)^\alpha \cdot \left(\frac{1}{15} \right)^\beta \cdot \left(\frac{1}{10} \right)^\gamma \quad [4]$$

$$4. \left(-\frac{dc_B}{d\tau} \right)_0 \doteq -\frac{(-0,001)}{5,3} = k_c \cdot \left(\frac{1}{15} \right)^\alpha \cdot \left(\frac{1}{30} \right)^\beta \cdot \left(\frac{1}{5} \right)^\gamma \quad [5]$$

Soustavu rovnic [2] až [5] řešíme pro α , β , γ a k_c . Z podílu rovnic [2] a [3] dostaneme řád reakce vzhledem k A:

$$\frac{0,001/21,3}{0,001/10,7} = \frac{k_c \cdot (1/15)^\alpha \cdot (1/30)^\beta \cdot (1/10)^\gamma}{k_c \cdot (2/15)^\alpha \cdot (1/30)^\beta \cdot (1/10)^\gamma} \quad [6]$$

$$\alpha = \frac{\ln(10,7/21,3)}{\ln(1/2)} = 0,9932 \cong 1$$

Podíl rovnic [2] a [4] vede k hodnotě β :

$$\frac{0,001/21,3}{0,001/10,5} = \frac{k_c \cdot (1/15)^\alpha \cdot (1/30)^\beta \cdot (1/10)^\gamma}{k_c \cdot (1/15)^\alpha \cdot (1/15)^\beta \cdot (1/10)^\gamma} \quad [7]$$

$$\beta = \frac{\ln(10,5/21,3)}{\ln(15/30)} = 1,0205 \cong 1$$

a vydělením [2] a [5] získáme γ :

$$\frac{0,001/21,3}{0,001/5,3} = \frac{k_c \cdot (1/15)^\alpha \cdot (1/30)^\beta \cdot (1/10)^\gamma}{k_c \cdot (1/15)^\alpha \cdot (1/15)^\beta \cdot (1/5)^\gamma} \quad [8]$$

$$\gamma = \frac{\ln(5,3/21,3)}{\ln(5/10)} = 2,0068 \cong 2$$

Diferenciální rychlostní rovnice má tedy tvar

$$r = -\frac{dc_A}{5 d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} = -\frac{dc_C}{6 d\tau} = k_c \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_C^2 \quad [9]$$

Celkový řád reakce je dán součtem

$$n = \alpha + \beta + \gamma = 1 + 1 + 2 = 4 \quad [10]$$

Rychlostní konstantu stanovíme jako průměr hodnot k_c vypočtených z rovnic [2] až [5], z rov. [3]:

$$k_{c[2]} = \frac{(0,001/21,3)}{(1/15) \cdot (1/30) \cdot (1/10)^2} = 2,1127 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{c[3]} = \frac{(0,001/10,7)}{(2/15) \cdot (1/30) \cdot (1/10)^2} = 2,1028 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{c[4]} = \frac{(0,001/10,5)}{(1/15) \cdot (1/15) \cdot (1/10)^2} = 2,1429 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{c[5]} = \frac{(0,001/5,3)}{(1/15) \cdot (1/30) \cdot (1/5)^2} = 2,1226 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_c = \frac{1}{4} (2,1127 + 2,1028 + 2,1429 + 2,1226) = 2,12 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

2.2.4.2 Ostwaldova izolační metoda

je založena na degeneraci reakčního řádu (viz např. u reakcí pseudoprvního řádu). Pokusy jsou vedeny tak, aby se zredukoval počet faktorů, které rozhodují o experimentálně stanoveném řádu reakce. Pokusy se kombinují tak, aby při každém z nich byla vždy jedna látka v daleko menší koncentraci než ostatní a tím tato látka určuje řád celé reakce. Např.

1) Proměříme kinetiku reakce pro $c_{A0} \ll c_{B0}$, $c_{A0} \ll c_{C0}$. Diferenciální rychlostní rovnice má pak tvar

$$r_1 = [k_c \cdot c_{B0}^\beta \cdot c_{C0}^\gamma] \cdot c_A^\alpha = k' \cdot c_A^\alpha, \quad (2.17)$$

v němž výraz v hranaté závorce, označený symbolem k' , obsahuje jen konstantní veličiny, protože c_{B0} i c_{C0} jsou proti c_{A0} tak velké, že jejich úbytek v důsledku reakce je zanedbatelný. Některou z dříve popsaných integrálních nebo diferenciálních metod nyní zjistíme α a k' .

2) Při další sadě pokusů volíme $c_{B0} \ll c_{A0}$, $c_{B0} \ll c_{C0}$

$$r_2 = \left[k_c \cdot c_{A0}^\alpha \cdot c_{C0}^\gamma \right] \cdot c_B^\beta = k'' \cdot c_B^\beta, \quad (2.18)$$

a zjistíme β a k'' .

3) Pro $c_{C0} \ll c_{A0}$, $c_{C0} \ll c_{B0}$ je

$$r_3 = \left[k_c \cdot c_{A0}^\alpha \cdot c_{B0}^\gamma \right] \cdot c_C^\gamma = k''' \cdot c_C^\gamma, \quad (2.19)$$

a zjistíme γ a k''' .

Z hodnot α , β , γ a k' , k'' a k''' lze určit průměrnou hodnotu k_c .

Příklad 2-7 Ostwaldova izolační metoda

Působení toluensulfochloridu (B) na anilin (A) v etherickém roztoku,



bylo sledováno při teplotě 20°C za přítomnosti přebytku anilinu s těmito výsledky:

Tabulka 1

1. $c_{A0} = 1,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{B0} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$		1. $c_{A0} = 1,591 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{B0} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$	
$\frac{\tau}{\text{s}}$	$\frac{x}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{\tau}{\text{s}}$	$\frac{x}{\text{mol dm}^{-3}}$
4,0	0,0168	1,0	0,0268
6,0	0,0252	2,0	0,0436
8,0	0,0327	3,1	0,0595
17,8	0,0593	4,0	0,0702
18,8	0,0608	4,35	0,0702
26,5	0,0729	5,0	0,0767

Stanovte řády reakce vzhledem k toluensulfochloridu a vzhledem k anilinu, celkový řád reakce a hodnotu rychlostní konstanty k_c .

Řešení:

Obecná diferenciální rychlostní rovnice má tvar

$$r = \frac{dc_A}{(-2) d\tau} = \frac{dc_B}{(-1) d\tau} = k_c \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \quad [1]$$

Po dosazení z bilančních rovnic

$$c_A = c_{A0} - 2x, \quad c_B = c_{B0} - x \quad [2], [3]$$

s přihlédnutím k tomu, že při obou pokusech je $c_{A0} \gg x$, a tedy $c_A \doteq c_{A0}$, přechází rovnice [1] na

$$\frac{dx}{d\tau} = k_c \cdot c_{A0}^\alpha \cdot c_B^\beta = k_c \cdot c_{A0}^\alpha \cdot (c_{B0} - x)^\beta \quad [4]$$

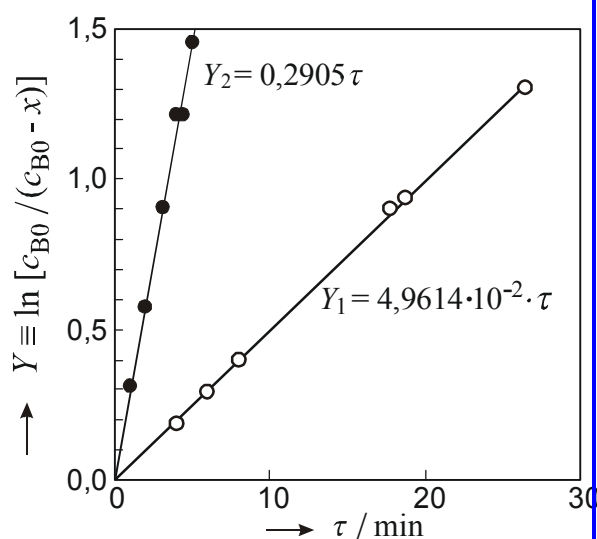
Vzhledem ke stechiometrii budeme nejprve předpokládat, že $\beta = 1$, a integrální metodou ověříme, je-li tento předpoklad správný. Integrací rovnice [4] pro $\beta = 1$ dostaneme

$$\ln \frac{c_{B0}}{c_{B0} - x} = k_c \cdot c_{A0}^\alpha \cdot \tau \quad [5]$$

Závislost $\ln (c_{B0}/(c_{B0} - x))$ na čase by měla být pro oba pokusy lineární. Jak ukazuje graf na obr. 2-12, sestrojený z hodnot uvedených v Tabulce 2, je tento předpoklad splněn a platí tedy, že **reakce je prvního řádu vzhledem k toluensulfochloridu**.

Obr. 2-12 Korelace experimentálních dat rovnicí [5]

- $(c_{A0})_1 = 1,01 \text{ mol dm}^{-3}$
- $(c_{A0})_2 = 1,591 \text{ mol dm}^{-3}$



Tabulka 2

1. $(c_{A0})_1 = 1,01 \text{ mol dm}^{-3}$, ○ $c_{B0} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$		2. $(c_{A0})_2 = 1,591 \text{ mol dm}^{-3}$, ● $c_{B0} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$	
$\frac{\tau}{s}$	$\ln \frac{c_{B0}}{c_{B0} - x}$	$\frac{\tau}{s}$	$\ln \frac{c_{B0}}{c_{B0} - x}$
4,0	0,18392	1,0	0,31198
6,0	0,29035	2,0	0,57270
8,0	0,39601	3,1	0,90387
17,8	0,89894	4,0	1,21066
18,8	0,93649	4,35	1,21066
26,5	1,30564	5,0	1,45672

Pro první řadu pokusů ($c_{A0} = 1,01 \text{ mol dm}^{-3}$) dostaneme

$$\ln \frac{c_{B0}}{c_{B0} - x} = 4,9614 \cdot 10^{-2} \cdot \tau \Rightarrow k_c \cdot (c_{A0})_1^\alpha = 4,9614 \cdot 10^{-2} \quad [6]$$

$$\ln k_c + \alpha \cdot \ln 1,01 = \ln 4,9614 \cdot 10^{-2} \quad [7]$$

a pro druhou řadu pokusů ($c_{A0} = 1,591 \text{ mol dm}^{-3}$)

$$\ln \frac{c_{B0}}{c_{B0} - x} = 0,2905 \cdot \tau \Rightarrow k_c \cdot (c_{A0})_2^\alpha = 0,2905 \quad [8]$$

$$\ln k_c + \alpha \cdot \ln 1,591 = \ln 0,2905 \quad [9]$$

Z rovnic [7] a [9] dostaneme

$$\alpha = \frac{\ln 4,9614 \cdot 10^{-2} - \ln 0,2905}{\ln 1,01 - \ln 1,591} = 3,89 \cong 4$$

Celkový řád reakce je

$$n = \alpha + \beta = 4 + 1 = 5$$

a rychlostní konstanta

$$\ln k_c = \ln 0,2905 - 3,89 \cdot \ln 1,591 = -3,04252$$

$$k_c = 0,0477 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-4} \text{ min}^{-1}$$