

3. EXPERIMENTÁLNÍ METODY RK

Cíl:

Experimentální stanovení rychlostní rovnice.

Postup:

1. krok – určení konverzních křivek: $c = f(t)$,
2. krok – analýza konverzních křivek – stanovení rychlostní konstanty a dílčích reakčních řádů.

ad 1.

Metody používané k získání konverzních křivek závisí na druhu reaktantů a na rychlosti s jakou koncentrační změny probíhají.

V závislosti na rychlosti reakce se používají metody

- diskontinuální,
- kontinuální,
- relaxační.

Diskontinuální metoda spočívá v odebrání malého vzorku z reakční směsi v určitých časových intervalech a následné analýze tohoto vzorku. Lze ji použít pro velmi pomalé reakce. Nebo lze využít tzv. zhášecích metod, při kterých se nechá reakce probíhat určitou dobu a poté se nějakým způsobem průběh reakce zastaví a reakční směs se zanalyzuje. Např. reakce probíhající při vyšší teplotě lze zastavit náhlým ochlazením.

Při kontinuální analýze se sleduje celý reakční systém v reálném čase.

Relaxační metody se používají pro velmi rychlé reakce. Pojem relaxace znamená návrat systému do rovnováhy. Princip metody - náhlou změnou vnějších podmínek porušíme rovnováhu a měříme čas, za který se ustaví rovnováha odpovídající novým podmínkám - tzv. relaxační čas. Tento relaxační čas závisí na rychlostních konstantách přímé a zpětné reakce.

Vlastní analytické metody se pak volí na základě vlastností reaktantů.

Např.:

- U reakcí, jichž se účastní plynné složky o nenulovém molovém čísle, může být průběh reakce sledován jako časová změna celkového tlaku.
- Ke sledování průběhu reakce lze použít spektrofotometrie, a to v případě, že jedna složka reakční směsi má silnou charakteristickou absorpci v dostupné oblasti spektra.
- Při reakcích iontů v roztocích může být časově proměnnou veličinou vodivost či pH roztoku.

ad 2.

K analýze konverzních křivek se používá

- integrální metoda,
- metoda zlomkového času,
- metoda počáteční rychlosti.

Integrální metoda

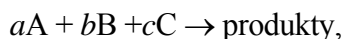
je použitelná pro reakce, které mají řád. Spočívá v porovnání konverzních křivek s integrálními rychlostními rovnicemi.

Metoda zlomkových časů (nejčastěji metoda poločasů)

Poločas (zlomkový čas) reakce pro reakce různého řádu vykazuje různou závislost na koncentraci výchozí látky. Z této závislosti lze určit řád reakce a poté i rychlostní konstantu.

Metoda počátečních rychlostí

O reakci



budeme předpokládat, že má řád. Pro počáteční reakční rychlost platí

$$v_0 = kc_{A,0}^\alpha c_{B,0}^\beta c_{C,0}^\gamma,$$

resp.

$$\log v_0 = \log k + \alpha \log c_{A,0} + \beta \log c_{B,0} + \gamma \log c_{C,0}.$$

⇓

Zjistíme-li počáteční reakční rychlost pro různé počáteční koncentrace složky A při konstantních počátečních koncentracích složek B a C, získáme lineární závislost, jejíž směrnice

odpovídá dílčímu reakčnímu řádu vzhledem k složce A. Stejně postupujeme při stanovení dílčích reakčních řádů zbývajících složek.

Metoda počáteční rychlosti však nemusí odhalit úplnou rychlostní rovnici. Získanou rychlostní rovnici je třeba otestovat

- a) sledováním, zda přídavek produktů ovlivňuje rychlost reakce,
- b) porovnáním koncentrace jednotlivých složek vypočtené pro různé časy z integrované experimentální rychlostní rovnice s experimentálními údaji o průběhu reakce.