



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

## „Inovace bakalářského studijního oboru Aplikovaná chemie“ CZ.1.07/2.2.00/15.0247

### Studium kinetiky autokatalytické reakce

#### Úvod

Autokatalytická reakce patří mezi základní mechanismy průběhu chemických reakcí, charakteristický tím, že produkt reakce je současně katalyzátorem pro její uskutečnění. Obecné schéma nejjednoduššího případu autokatalytické reakce lze zapsat rovnicí (1):



a rychlost průběhu této reakce rovnicí (2):

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (a-x) \cdot x \quad (2)$$

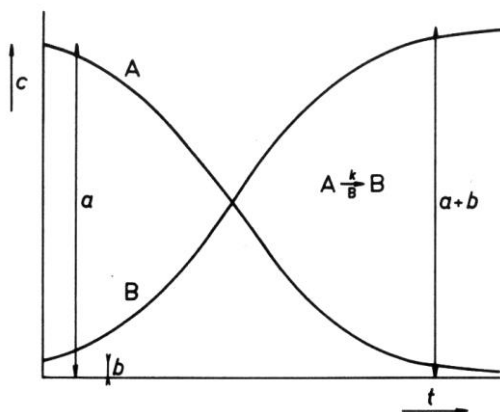
kde  $a$  značí počáteční koncentraci výchozí látky A a  $x$  její zreagované množství, současně označující množství vzniklého produktu. Aby tato reakce mohla probíhat, je nutné předpokládat, že na počátku reakce je k dispozici nenulové množství produktu-katalyzátoru B, toto množství si označíme písmenem  $b$  a kinetická rovnice přejde na tvar (3):

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x) \cdot (b+x) \quad (3)$$

Integrace rovnice (3) vede k integrálnímu tvaru kinetické rovnice autokatalytické reakce (4):

$$\frac{1}{a+b} \cdot \ln \left[ \frac{a \cdot (b+x)}{b \cdot (a-x)} \right] = k \cdot t \quad (4)$$

Kinetická křivka autokatalytické reakce má tak podle této rovnice (4) charakteristický sigmoidní tvar (viz Obr.1) s maximální rychlostí odpovídající inflexu v bodě  $c_A = 0,5(a+b)$ .



Obr. 1: Kinetické křivky autokatalytické reakce probíhající podle rovnice (1).

Průběh autokatalytické reakce podle rovnice (1) ovšem předpokládá nenulovou výchozí koncentraci katalyzujícího produktu B, protože při jeho výchozí nulové koncentraci se reakce nerozeběhne. Pro takové případy je třeba předpokládat další reakční krok, v nejjednodušším

případě reakci 1. řádu, při níž přímo z výchozí látky vzniká katalyzující produkt, rychlost této reakce je obvykle velmi nízká ve srovnání s autokatalytickým průběhem, přesto stačí, aby bylo vytvořeno nenulové počáteční množství katalyzátoru pro nastartování autokatalytického mechanismu. Nový mechanismus pak sestává ze dvou reakčních schémat:



s diferenciálním tvarem kinetické rovnice (7):

$$dx/dt = k_1 \cdot (a-x) + k_2 \cdot x \cdot (a-x) \quad (7)$$

a integrálním tvarem podle rovnice (8):

$$\ln \left[ \frac{a \cdot (k_1 + k_2 \cdot x)}{k_1 \cdot (a - x)} \right] = (k_1 + k_2 a) \cdot t \quad (8)$$

Typickým případem autokatalytické reakce řídicí se uvedenými principy jsou oxidace organických látek (např. kyseliny šťavelové) roztokem manganistanu draselného v kyselém prostředí, kde katalyticky působí vznikající  $Mn^{2+}$  ion. Proto zpočátku běží tato reakce velmi pomalu do okamžiku vzniku dostatečného množství katalyzátoru, kdy se rychlost odbarvování manganistanového aniontu výrazně zrychlí.

### Úkol:

Proveďte fotometrické studium kinetiky autokatalytické reakce mezi kyselinou šťavelovou a manganistanem draselným v kyselém prostředí a vyšetřete závislost kinetiky této reakce na koncentraci katalyzátoru - manganatém kationtu.

**Pomůcky:** Spektrofotometr Helios  $\epsilon$ , plastové kyvety 1 cm, krytka na plastovou kyvetu, 4 ks pipety dělené 1 ml, 1 ks pipeta dělená 5 ml, pipeta automatická 10-100  $\mu$ l, 5 ks odměrná baňka 25 ml, 4 ks kádinka 25 ml, kádinka 100 ml, kádinka 250 ml, stopky, stříčka.

**Chemikálie:** roztoky 0,02 mol.dm<sup>-3</sup>  $KMnO_4$ , 0,05 mol.dm<sup>-3</sup>  $(COOH)_2$ , 2 mol.dm<sup>-3</sup>  $H_2SO_4$ , 10<sup>-4</sup> mol.dm<sup>-3</sup>  $MnSO_4$ .

### Pracovní postup:

Nejprve ověřte platnost Lambertova-Beerova zákona pro zředěné roztoky  $KMnO_4$ . Připravte si sadu šesti roztoků  $KMnO_4$  v koncentračním rozmezí 0,02 až 0,0001 mol.dm<sup>-3</sup> a proměřte jejich absorpenci při vlnové délce 565 nm. V celém rozsahu by měla být závislost absorpance na koncentraci roztoku  $KMnO_4$  lineární.

V prvním pokusu bez přídavku katalyzátoru do plastové fotometrické kyvety o objemu cca 3,5 ml odměřte 1 ml roztoku kyseliny šťavelové o koncentraci 0,05 mol.dm<sup>-3</sup>, 0,5 ml roztoku  $H_2SO_4$  o koncentraci 2 mol.dm<sup>-3</sup>, 0,8 ml destilované vody a 0,2 ml roztoku  $KMnO_4$  o koncentraci 0,02 mol.dm<sup>-3</sup>. Kyvetu uzavřete čepičkou, promíchejte a okamžitě vložte do spektrofotometru. Při vlnové délce 565 nm odečítejte v pravidelných časových intervalech

30 s hodnotu absorpance roztoku až do chvíle, kdy klesne prakticky k nule. Počátek reakce odpovídá okamžiku, kdy jste do kyvety přidali roztok  $KMnO_4$  (v té chvíli spouštíte stopky).

Další pokusy proveďte stejným způsobem, pouze přidáte před roztokem  $KMnO_4$  roztok  $MnSO_4$  o koncentraci 10<sup>-4</sup> mol.dm<sup>-3</sup> - provedete celkem 5 pokusů s přídavkem 0,01; 0,02; 0,04; 0,08 a 0,1 ml roztoku  $MnSO_4$ .

### Vyhodnocení:

1. Naměřené hodnoty absorbance pro různě koncentrované roztoky  $\text{KMnO}_4$  vynesete do grafu a proložíte přímkou. Určete molární absorpční koeficient pro roztok  $\text{KMnO}_4$ .
2. Naměřené hodnoty z kinetických měření po přepočtu absorbance na koncentraci  $\text{KMnO}_4$  vynesete do grafické podoby kinetických křivek.
3. Nelineární regresí podle rovnice (4) určete rychlostní konstantu  $k$  pro nenulová počáteční množství katalyzátoru  $b$ . Získanou funkcí proložíte experimentální data. Jednotlivé hodnoty запиšte do tabulky proti koncentraci katalyzátoru přidaném v podobě  $\text{MnSO}_4$ .
4. Odvoďte integrální tvar kinetické rovnice (4) z diferenciálního tvaru (3) kinetické rovnice autokatalytické reakce.