

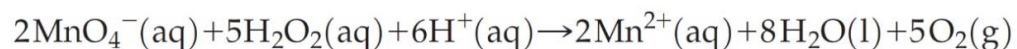
### Hodnotenie rýchlosti chemických reakcií (príklad: rozklad peroxidu vodíka H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Na experimentálne určenie rýchlosti reakcie musíme zaznamenávať zmenu koncentrácie v čase. Zatiaľ čo čas meriame spravidla stopkami, zmenu koncentrácie môžeme kvantifikovať rôznym spôsobom.

Uvažujme o reakcii rozkladu peroxidu vodíka H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ktorá prebieha za vzniku vody a kyslíka v plynnom skupenstve podľa rovnice:



Priebeh reakcie môžeme vyhodnotiť buď na základe vzniku O<sub>2</sub>, alebo úbytku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Napr. môžeme merať objem vyprodukovaného O<sub>2</sub> (g) v čase a prostredníctvom jeho zmeny vyjadriť pokles koncentrácie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Alternatívou by bolo periodicky odoberať vzorky reakčnej zmesi v čase a stanovovať v nich H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Jedným zo spôsobov, ako to dosiahnuť, je titrácia s KMnO<sub>4</sub> v kyslom roztoku. Rovnica pre túto oxidačno-redukčnú reakciu má tvar:



Nezaťažujme sa však teraz metodikou analytického stanovenia zmien koncentrácie v čase a predpokladajme, že sme získali súbor reprezentatívnych experimentálnych dát charakterizujúcich rozklad H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

| Čas (s) | Δ t (s) | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (M) | Δ[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (M) | rýchlosť reakcie (M s <sup>-1</sup> ) |
|---------|---------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 0       |         | 2.32                                 |                                       |                                       |
|         | 400     |                                      | -0.6                                  | 0.0015                                |
| 400     |         | 1.72                                 |                                       |                                       |
|         | 400     |                                      | -0.42                                 | 0.00105                               |
| 800     |         | 1.3                                  |                                       |                                       |
|         | 400     |                                      | -0.32                                 | 0.0008                                |
| 1200    |         | 0.98                                 |                                       |                                       |
|         | 400     |                                      | -0.25                                 | 0.00063                               |
| 1600    |         | 0.73                                 |                                       |                                       |
|         | 400     |                                      | -0.19                                 | 0.00048                               |
| 2000    |         | 0.54                                 |                                       |                                       |
|         | 400     |                                      | -0.15                                 | 0.00038                               |
| 2400    |         | 0.39                                 |                                       |                                       |
|         | 400     |                                      | -0.11                                 | 0.00028                               |
| 2800    |         | 0.28                                 |                                       |                                       |

Tretí stĺpec zľava uvádza koncentráciu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> v určitom čase (stĺpec 1). Druhý stĺpec uvádza časový interval medzi dátovými bodmi (400 s). Štvrtý stĺpec uvádza zmenu koncentrácie, ku ktorej dochádza počas 400 sekundového intervalu. Rýchlosť reakcie, vyjadrená ako rýchlosť poklesu množstva H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> je uvedená v poslednom stĺpci napravo. Z údajov vyplýva, že rýchlosť reakcie nie je konštantná. Čím nižšia je zostatková koncentrácia H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tým pomalšie reakcia prebieha.

Keď je rýchlosť reakcie vyjadrená ako  $-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]/\Delta t$ , výsledkom je priemerná hodnota pre časový interval  $\Delta t$ . Napr. v intervale od 1200 do 1600 s je priemerná rýchlosť  $6,3 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$  (štvrtý záznam v poslednom stĺpci tabuľky). Daná hodnota vyjadruje reakčnú rýchlosť približne v strede intervalu ( $t = 1400 \text{ s}$ ).

Dáta získané experimentálne meraním koncentrácie v pravidelných časových krokoch môžeme vyhodnocovať v Exceli. Napr. hodnoty v prvom stĺpci (čas) znázorníme na horizontálnej osi (x) a koncentrácie  $\text{H}_2\text{O}_2$  z tretieho stĺpca na vertikálnej (y) ako súbor  $[x, y]$  bodov (tzv. scatter plot). Na znázornené body klikneme kurzorom myši, stlačíme pravé tlačidlo a z kontextového menu vyberieme možnosť zobraziť trendovú spojnicu (add trendline), pričom z ponúkaných možností zvolíme exponenciálnu spojnicu a zároveň zaklikneme možnosť zobraziť v grafe rovnicu. Získame rovnicu  $y = 2.35856677e^{-0.00074856x}$ . Jej tvar, resp. formátovanie môžu vyzeráť odlišne. Ja som zvolil aby sa zobrazili čísla zaokrúhlené na 8 desatinných miest, ale Excel predvolene udáva rovnice v tvare  $y = 2.3586e^{-7E-04x}$ , kde je exponent v tzv. vedeckom formáte ( $7E-04 = 0.0007$ ). Zámerne som zvolil väčšiu presnosť ale nie je to nevyhnutné. V rovnici "e" označuje Eulerovo číslo (2,718...). Bežne sa môžeme stretnúť aj s formou  $y = 2.3586\exp-7E-04x$ , ktorá má totožný význam ako ten uvedený vyššie. Rovnica  $y = 2.35856677e^{-0.00074856x}$  nám umožňuje vypočítať koncentráciu (y) v ktoromkoľvek čase od začiatku reakcie, alebo (naopak) určiť čas (x) po uplynutí ktorého môžeme očakávať určitú hodnotu koncentrácie. Čiže, koncentráciu (y) v čase napr. 800 s od začiatku reakcie počítame (nemusíme mať zaokrúhlené na 8 desatinných miest, stačí na 4):

Napr.  $2.3586e^{-0.0007 \times 800} \approx 1.2959 \text{ mol L}^{-1}$ , znamená, že po 800 s sa koncentrácia znížila z  $2,32 \text{ mol L}^{-1}$  na  $1,2959 \text{ mol L}^{-1}$ . Možno je lepšie, ak zadávame výpočet do kalkulačky, začať takpovediac odzadu, čiže najprv riešiť exponent  $-0.0007 \times 800 = -0.5988$ , ten si uložiť do pamäte (M+), následne vynulovať, stlačiť e, a potom  $x^y$  a vyvolať hodnotu z pamäte (MR), stlačiť =, čím dostávame 0.5494. Získanú hodnotu násobíme 2.3586, čo nám dá výsledok  $1.2959 \text{ mol L}^{-1}$ .

Pomocou rovnice  $y = 2.35856677e^{-0.00074856x}$  môžeme vypočítať aj hodnotu polčasu (alebo akéhokoľvek času) na základe očakávanej koncentrácie. Postup pre polčas je uvedený nižšie. Keďže iniciálne množstvo  $\text{H}_2\text{O}_2$  bolo 2.32, pre polčas použijeme polovičnú koncentráciu 1.16:

$$1.16 = 2.35856677 e^{-0.00074856x}$$

$$\frac{1.16}{2.35856677} = e^{-0.00074856x}$$

$$0.49182410 \approx e^{-0.00074856x}$$

$$\ln(0.49182410) = -0.00074856x$$

$$-0.70963412 \approx -0.00074856x$$

$$x = \frac{0.70963412}{0.00074856}$$

$$x \approx 948$$

Je vhodné dodať, že uvedené výpočty sú mierne skreslené, čo je dané tým, že exponenciálnu rovnicu sme v Exceli získali štatistickým princípom na základe relatívne malého počtu pozorovaní experimentálnych dát (súčasťou experimentálnych dát sú aj chyby). Napriek tomu sa presnosť vypočítaných dát pohybuje na akceptovateľnej úrovni.

Využitelným parametrom rovnice  $y = 2.35856677e^{-0.00074856x}$  je hodnota v exponente (0.00074856). Je to odhad rýchlostnej konštanty  $k$  pre danú reakciu. Ak ju poznáme, môžeme vypočítať polčas pomocou jednoduchšieho vzťahu  $t_{1/2} = \ln 2 / k$ , čím dostávame  $0.69314718 / 0.00074856 \approx 926$  s. Ide o presnejšiu hodnotu, ako bolo uvedené vyššie, ale rozdiel je iba niekoľko sekúnd, čo je akceptovateľné. Použitím hodnoty rýchlostnej konštanty môžeme vypočítať rýchlosť poklesu koncentrácie  $H_2O_2$  v určitom čase  $t$ .

Máme dané:  $[H_2O_2]_0 = 2.32 \text{ mol L}^{-1}$ , koncentrácia po uplynutí polčasu  $= 1.16 \text{ mol L}^{-1}$ , rýchlostná konštantá,  $k = 0.00074856 \text{ s}^{-1}$

Výpočet rýchlosti / sklonu je daný súčinom negatívnej hodnoty rýchlostnej konštanty a koncentrácie v čase  $t$ :

$$\text{sklon} = -k[H_2O_2]$$

$$\text{sklon} = -(0.00074856)(1.16)$$

$$\text{sklon} = -0.000868 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Znázornenie priamky (dotyčnice) v grafe:

Všeobecná rovnica priamky má tvar  $y = mx + b$ . Do rovnice dosadíme sklon za "m", pričom hodnoty polčasu (926 s) a prislúchajúcej koncentrácie (1.16) dosadíme za  $x$  a  $y$ . Následne vypočítame priesečník,  $b$  (ide o hodnotu, v ktorej bude priamka pretínať  $y$  os ak  $x$  bude = 0)

$$b = 1.16 + (0.000868)(926)$$

$$b \approx 1.96$$

Aby sme priamku mohli znázorniť napr. v Exceli, potrebujeme získať dva body a ku každému z nich dvojicu súradníc  $[x, y]$ . Pri ich výpočte postupujeme tak, že pre každý z bodov dosadíme do rovnice  $y = mx + b$  nulu za  $x$  alebo  $y$ , aby sme vypočítali aké bude  $y$ , ak bude  $x = 0$ , a naopak aké bude  $x$ , keď  $y = 0$ . Uvedeným spôsobom získame súradnice pre dvojicu bodov 1. [2262, 0] 2. [0, 1.964]. Po ich vynesení do grafu zadáme v Exceli pridať trendovú spojnicu (klik na body v grafe, stlačenie pravého tlačidla myši, zo zobrazeného menu vyberieme pridať spojnicu a zvolíme lineárny trend a zároveň zadáme zobrazenie rovnice v grafe).