

Vplyv koncentrácie na rýchlosť reakcií

Jedným z cieľov chemickej kinetiky je získať rovnicu, ktorá umožní predikciu vzťahu medzi rýchlosťou reakcie a koncentráciou reaktantov. Takáto experimentálne určená rovnica sa nazýva rýchlostný zákon alebo rýchlostná rovnica. Uvažujme o hypotetickej reakcii:



kde a, b,... sú koeficienty vyváženej chemickej rovnice. Rovnicu rýchlosti reakcie možno vyjadriť v nasledovnom všeobecnom tvare.

$$\text{rýchlosť reakcie} = k[A]^m[B]^n \dots$$

Členy [A], [B],... reprezentujú molarity reaktantov. Exponenty, m, n,... sú vo všeobecnosti malé, kladné celé čísla, hoci v niektorých prípadoch môže ísť o nuly, zlomky alebo záporné hodnoty. Musia byť určené experimentálne a vo všeobecnosti nesúvisia so stechiometrickými koeficientmi a, b,..., čo znamená, že často $m \neq a$, $n \neq b$ atď.

O reakčnej schéme uvedenej vyššie predpokladáme, že prebieha do konca. Ak je reverzibilná, tvar rýchlostnej rovnice je zložitejší ako uvádza rovnica vyššie. Aj v prípade reverzibilných reakcií však rovnica pre počiatočnú rýchlosť reakcie platí, pretože v počiatočných štádiách reakcie nie je dostatok produktov na to, aby sa spätná reakcia uplatňovala vo významnejšej miere.

Ak $m = 1$, hovoríme, že reakcia je prvého poriadku v prípade látky A. Ak $n = 2$, reakcia je druhého poriadku v prípade B atď. (2) Celkový poriadok reakcie je súčtom všetkých exponentov: $m + n + \dots$. Konštanta úmernosti k spája rýchlosť reakcie a koncentrácie reaktantov a nazýva sa rýchlostná konštanta reakcie. Jej hodnota závisí od konkrétnej reakcie, prítomnosti katalyzátora (ak existuje) a teploty. Čím väčšia je hodnota k , tým rýchlejšie prebieha reakcia. Poriadok reakcie určuje všeobecný tvar rýchlostnej rovnice a vhodné jednotky k (v závislosti od hodnôt exponentov). Pomocou rýchlostnej rovnice reakcie môžeme:

- vypočítať rýchlosti reakcie pre známe koncentrácie reaktantov
- odvodiť rovnicu, ktorá vyjadruje koncentráciu reaktantu ako funkciu času

Ale ako stanovíme rýchlostnú rovnicu? Podobne ako pri iných kinetických štúdiách potrebujeme použiť experimentálne údaje. V tejto súvislosti možno použiť metódu, ktorej princíp je uvedený nižšie.

Metóda počiatočných rýchlostí

Ako už názov napovedá, metóda narába s počiatočnými rýchlosťami reakcie. Ako príklad uveďme konkrétnu reakciu medzi chloridom ortuťnatým a oxalátovým aniónom.



Predbežný tvar rýchlostnej rovnice pre túto reakciu bude:

$$\text{rýchlosť reakcie} = k[\text{HgCl}_2]^m[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^n$$

Reakciu môžeme hodnotiť prostredníctvom merania množstva Hg_2Cl_2 (s) vytvoreného v priebehu času. Tieto dáta sú uvedené v tabuľke, pričom predpokladáme, že vyjadrujú rýchlosť tvorby Hg_2Cl_2 , alebo rýchlosť spotreby $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Niektoré z údajov použijeme pri metóde počiatočných rýchlostí.

Experiment	$[\text{HgCl}_2]$, M	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, M	počiatočná rýchlosť, M min^{-1}
1	$[\text{HgCl}_2]_1 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1 = 0.15$	$R_1 = 1.8 \times 10^{-5}$
2	$[\text{HgCl}_2]_2 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2 = 0.3$	$R_2 = 7.1 \times 10^{-5}$
3	$[\text{HgCl}_2]_3 = 0.052$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3 = 0.3$	$R_3 = 3.5 \times 10^{-5}$

Príklad: Pomocou údajov z tabuľky určíme poriadok reakcie jednotlivu vzhľadom na HgCl_2 a $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ a tiež celkový poriadok reakcie.

Riešenie:

Potrebujeme určiť hodnoty m a n v rýchlostnej rovnici. Z porovnania experimentu 2 s experimentom 3 vyplýva, že hodnota $[\text{HgCl}_2]$ je v podstate dvojnásobná ($0.105 \text{ M} \approx 2 \times 0.052 \text{ M}$), zatiaľ čo $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ je rovnaká (0.3 M). Všimnime si tiež, že $R_2 = 2 \times R_3$ ($7.1 \times 10^{-5} \approx 2 \times 3.5 \times 10^{-5}$). Namiesto použitia skutočných koncentrácií a rýchlostí v nasledujúcej rýchlostnej rovnici pracujme najprv s ich symbolickými ekvivalentmi.

Začnime nasledovne

$$\begin{aligned}
 R_2 &= k \times [\text{HgCl}_2]_2^m \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2^n = k \times (2 \times [\text{HgCl}_2]_3)^m \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n \\
 R_3 &= k \times [\text{HgCl}_2]_3^m \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n \\
 \frac{R_2}{R_3} &= \frac{2 \times R_3}{R_3} = 2 = \frac{k \times 2^m \times [\text{HgCl}_2]_3^m \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n}{k \times [\text{HgCl}_2]_3^m \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n} = 2^m
 \end{aligned}$$

Aby $2^m = 2$, musí $m = 1$.

Hodnotu n určíme pomocou pomeru R_2/R_1 . Zatiaľ čo hodnota $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ je dvojnásobná, $[\text{HgCl}_2]$ je udržiavaná na konštantnej úrovni. Tentoraz použijeme skutočné koncentrácie namiesto symbolických ekvivalentov. Teraz vieme, že $m = 1$.

$$\begin{aligned}
 R_2 &= k \times [\text{HgCl}_2]_2^1 \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2^n = k \times (0.105)^1 \times (2 \times 0.15)^n \\
 R_1 &= k \times [\text{HgCl}_2]_1^1 \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^n = k \times (0.105)^1 \times (0.15)^n \\
 \frac{R_2}{R_1} &= \frac{7.1 \times 10^{-5}}{1.8 \times 10^{-5}} \approx 4 = \frac{k \times (0.105)^1 \times 2^n \times (0.15)^n}{k \times (0.105)^1 \times (0.15)^n} = 2^n
 \end{aligned}$$

Aby $2^n = 4$, musí $n = 2$.

Zistili sme, že reakcia je prvého poriadku v HgCl_2 ($m = 1$), druhého poriadku v $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($n = 2$) a celkovo tretieho poriadku ($m + n = 1 + 2 = 3$). V tomto prípade sme n našli riešením rovnice $2^n = 4$. V niektorých prípadoch môžeme potrebovať riešiť rovnice obsahujúce necelé číslo, ako napríklad v $2^n = 1,4143$. Na vyriešenie tohto typu rovnice vezmeme logaritmus oboch strán, napríklad $\log(2^n) = \log(1,4143)$ a upravíme, aby sme dostali $n = \log(1,4143)/\log(2)$. Odpoveď je $n = 0,5$.

Príklad: Použitie integrovanej formy rýchlostnej rovnice pre reakciu prvého poriadku.

Predpokladajme rozklad peroxidu vodíka H_2O_2 , ktorého počiatočná koncentrácia je $2,32 \text{ mol L}^{-1}$. Aká bude $[\text{H}_2\text{O}_2]$ v čase $t = 1200 \text{ s}$? Rýchlostná konštanta reakcie $k = 7,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Východiskom bude rovnica:

$$\ln[A]_t = (-k)t + \ln[A]_0$$

Rovnica narába so štyrmi premennými, pričom tri poznáme, čo umožní výpočet neznámej $[\text{H}_2\text{O}_2]_t$

$$\begin{array}{ll} k = 7.30 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} & t = 1200 \text{ s} \\ [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.32 \text{ M} & [\text{H}_2\text{O}_2]_t = ? \end{array}$$

Dosadíme do rovnice a riešime:

$$\begin{aligned} \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_t &= -kt + \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \\ &= -(7.30 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \times 1200 \text{ s}) + \ln(2.32) \\ &= -0.8760 + 0.8415 = -0.0345 \\ [\text{H}_2\text{O}_2]_t &= e^{-0.0345} = 0.966 \text{ M} \end{aligned}$$