

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра общей химии и хроматографии

А.В. Буланова

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ЧАСТЬ II. КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Лабораторный практикум

Самара
Издательство «Универс-групп»
2006

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Самарского государственного университета*

Буланова, А.В.

Физическая химия. Часть II. Кинетика и катализ [Текст] : лабораторный практикум / А.В. Буланова. – Самара : Изд-во «Универс-групп», 2006. – 35 с.

Химическая кинетика и катализ являются важнейшими разделами физической химии. Химическая кинетика изучает протекание реакций во времени, влияние на скорость реакции различных факторов. Раздел кинетики, в котором из экспериментальных данных можно рассчитать скорость, константу скорости, порядок реакции, называется формальной кинетикой.

Теории скоростей химических реакций, позволяющие априори определить константу скорости, скорость химической реакции, рассматриваются в курсе лекций.

В лабораторном практикуме приведено теоретическое введение, необходимое для выполнения экспериментальных работ для студентов специальности «химия».

© Буланова А.В., 2006

© Самарский государственный университет, 2006

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

Скорость химической реакции

Важнейшей количественной кинетической характеристикой любой химической реакции является ее скорость. **Под скоростью реакции понимают изменение количества вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции, в единицу времени в единице объема:**

$$\omega = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}, \quad (1)$$

где n_i – число молей (или молекул).

Это выражение используют со знаком «+», если скорость определяется по образующемуся в реакции веществу, в противном случае – со знаком «-». Таким образом, скорость реакции всегда положительна. Выражение (1) является строгим определением скорости, пригодным в общем случае и для системы переменного объема. Однако часто пользуются более простым уравнением, пригодным для реакции в системе постоянного объема. Так как отношение $(n/V)=c$, где c – объемно-молярная или объемно-молекулярная концентрация вещества, то при постоянном объеме

$$\omega = \pm \left(\frac{dc}{dt}\right)_V \quad (2)$$

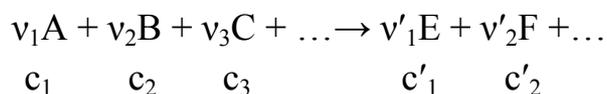
В этом определении скорость реакции (при постоянном объеме) представляет собой изменение концентрации данного вещества в единицу времени.

Уравнение (2) пригодно для реакций в растворах, а для реакций с участием газов применимо при условии их протекания в замкнутых реакционных сосудах.

Соблюдая постоянство объема, можно еще более упростить выражение (2):

$$\omega = \pm \frac{dc}{dt} \quad (3)$$

Если в системе протекает реакция с участием нескольких веществ, например,



(где c_i – текущие концентрации веществ), то для однозначного определения скорости достаточно следить за изменением концентрации какого-либо одного вещества. Изменение концентраций других участников реакции всегда можно найти по соотношениям стехиометрических коэффициентов ν_i .

Например, скорость по веществу А

$$\omega = -\frac{dc_1}{dt}$$

связана со скоростями по другим веществам соотношением

$$\omega = -\frac{dc_1}{dt} = -\frac{\nu_1}{\nu_2} \cdot \frac{dc_2}{dt} = -\frac{\nu_1}{\nu_3} \cdot \frac{dc_3}{dt} = \dots = \frac{\nu_1}{\nu_1'} \cdot \frac{dc_1'}{dt} = \dots \quad (4)$$

Основной постулат химической кинетики

Уравнение, описывающее зависимость скорости химического процесса от концентрации компонентов реагирующей смеси, называется кинетическим уравнением процесса:

$$\omega = f(c_1, \dots, c_m)$$

В зависимости от реакции функция f может быть более или менее сложной. Как показали опыты, довольно часто скорость химической реакции пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени:

$$w = k \cdot c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot \dots \quad (5)$$

Коэффициент пропорциональности k называется константой скорости реакции. Иногда его называют удельной скоростью реакции, поскольку при концентрации каждого из реагирующих веществ равной единице, он равен скорости реакции.

Величины n_1 и n_2 принято называть порядками реакции по веществам A_1, A_2, \dots и т.д. Сумму порядков по всем реагирующим веществам называют общим порядком или просто порядком реакции и обозначают буквой n .

Для элементарных реакций формулируют основной постулат химической реакции (закон действующих масс).

Скорость элементарной химической реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

В большинстве случаев химический процесс происходит не путем прямого превращения исходных веществ в молекулы продуктов реакции, а состоит из нескольких стадий. Каждую из этих стадий можно рассматривать как самостоятельную химическую реакцию со своими исходными веществами и продуктами. Такие реакции называют элементарными реакциями.

Понятие «элементарная реакция» (стадия) во многом зависит от уровня эксперимента и, особенно, от чувствительности методов анализа. Детальное же изучение реакции может показать, что некоторая стадия на самом деле представляет совокупность отдельных процессов.

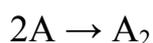
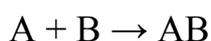
Молекулярность реакции

Важным понятием кинетики является понятие **молекулярности реакции**.

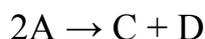
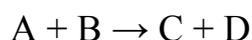
Молекулярность - это количество частиц (молекул, атомов, ионов и т.д.), участвующих в элементарной реакции.

В мономолекулярной реакции участвует единственная молекула реагента: это или изомеризация ($A \rightarrow B$), или разложение ($A \rightarrow B + C$).

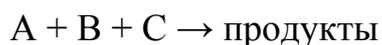
Бимолекулярные реакции – это те, в которых две одинаковые или неодинаковые молекулы реагентов взаимодействуют с образованием одной или нескольких молекул продукта. Это или реакции соединения, обратные реакциям разложения



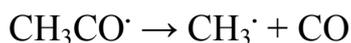
или реакции обмена



Тримолекулярные реакции встречаются относительно редко, так как происходят при одновременном столкновении трех молекул с образованием продукта.



Молекулярность не ограничивается процессами с участием стабильных молекул, но распространяется и на реакции с участием атомов, свободных радикалов, ионов. Следовательно, распад ацетильного радикала в процессе разложения ацетальдегида



является мономолекулярной реакцией, в то время как рекомбинация метильных радикалов представляет собой бимолекулярный процесс:



Если бы рекомбинация происходила в присутствии третьей молекулы, называемой третьей частицей, забирающей избыток энергии, то это была бы тримолекулярная реакция:



Таким образом, термин молекулярность предназначен исключительно для описания процессов, происходящих в одну элементарную стадию.

Реакции, в которых молекулы реагентов дают молекулы продуктов в одну элементарную стадию, редки. Если реакция сложная, установление молекулярности необходимо для каждой элементарной стадии.

Область применения закона действующих масс

Закон действующих масс является основным постулатом химической кинетики.

Стехиометрия закона действующих масс (степени, в которых находятся концентрации) для равновесия является произвольной при сохранении постоянного соотношения между коэффициентами, определяемого природой реакции.

Кинетический закон действующих масс в предельном случае приводит к выражению закона действующих масс для равновесия данной элементарной реакции.

Такое соответствие возможно, если элементарные реакции в обоих направлениях протекают вплоть до равновесия независимо, не влияя друг на друга.

В отличие от закона действующих масс для равновесия, количественное выражение кинетического закона действующих масс строго однозначно, соответствует механизму элементарного взаимодействия и отвечающему этому механизму стехиометрическому уравнению.

Отсюда вытекает следствие:

- в выражении кинетического закона действующих масс в соответствии с физическим смыслом этого закона показатели степеней могут быть только целочисленными и положительными, отвечающими

величинам стехиометрических коэффициентов, входящих в уравнение элементарных реакций.

Название закона действующих масс (а не закона действия масс), выражает смысл, приданный этому закону его авторами, которые под термином «действующие массы» понимали именно концентрации вступающих во взаимодействие частиц. Как отмечает Гаммет, закон действующих масс может считаться одним из наиболее твердо установленных обобщений в химии.

Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации

Кинетическое уравнение в форме:

$$\omega = k \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2} \text{ или } k \cdot [A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2} \quad (6)$$

выражает зависимость скорости реакции от концентраций реагентов. Скорость реакции существенно зависит, однако, от температуры: обычно скорость удваивается или утраивается при подъеме температура на 10°C (правило Вант-Гоффа):

$$\gamma = \frac{\omega_{T+10}}{\omega_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T},$$

где γ – температурный коэффициент реакции.

В уравнении (6) концентрации и порядок реакции нечувствительны к изменениям температуры, а членом, зависящим от нее, является константа скорости k .

Эмпирически было установлено, что константа скорости зависит от температуры в соответствии с уравнениями:

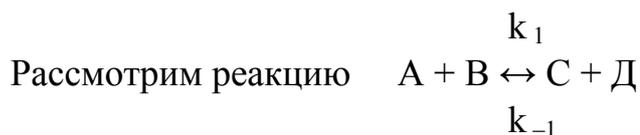
$$\lg k = b - \frac{a}{T}, \quad (7)$$

где a , b – константы и T – абсолютная, или термодинамическая, температура.

Вант-Гофф и Аррениус показали, что теоретическим обоснованием этого закона является соотношение константы равновесия K_c и температуры, известное как изохора Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}, \quad (8)$$

где K_c – константа равновесия, рассчитанные через концентрации и ΔE – изменение энергии.



Скорость прямой реакции равна $k_1[A][B]$, а скорость обратной реакции $k_{-1}[C][D]$, где k_1 и k_{-1} – константы скорости прямой и обратной реакций, соответственно.

В равновесии скорости равны

$$k_1[A] \cdot [B] = k_{-1} \cdot [C] \cdot [D],$$

а константа равновесия $K_c = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$.

Уравнение (8) Вант-Гоффа принимает вид:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (9)$$

и его можно выразить через два уравнения:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1^\ddagger}{RT^2} + I, \text{ и } \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{-1}^\ddagger}{RT^2} + I \quad (10)$$

где $\Delta E = E_1^\ddagger - E_{-1}^\ddagger$ и I – постоянная интегрирования. Аррениус нашел, что для многих реакций I равно нулю, и сформулировал свой закон в виде:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E^\ddagger}{RT^2}, \quad (11)$$

где k – константа скорости; E^\ddagger – энергетический член, называемый энергией активации.

Энергией активации называют избыток энергии по сравнению со средней энергией реагирующих молекул при данной температуре, необходимый для того, чтобы произошла химическая реакция.

Величина энергии активации E^\ddagger зависит от вида реагирующих частиц (молекулы, радикалы, атомы, ионы и т.п.) и от их энергетического состояния.

Так, для реакций между валентно-насыщенными молекулами энергия активации близка к энергии диссоциации и составляет 25-50 ккал/моль. Реакция между атомами или радикалами происходит с энергией активации, близкой к нулю; реакции атомов (или радикалов) с молекулами протекают с промежуточными значениями энергии активации (10-25 ккал/моль).

Предполагая (в относительно небольшом интервале температур), что $E^\ddagger = \text{const}$, после интегрирования уравнение (11) примет вид:

$$k = A \cdot e^{-E^\ddagger / RT} \quad (12)$$

или

$$\ln k = \ln A - \frac{E^\ddagger}{RT} \quad (13)$$

Уравнение (13) более удобно для графического определения энергии активации (рис.1)

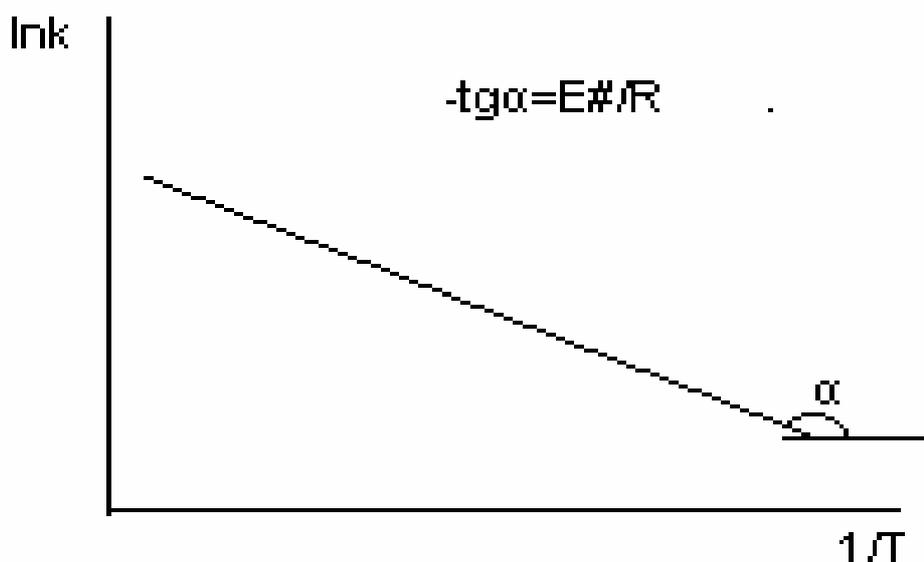


Рис. 1. Зависимость $\ln k$ от $1/T$

Величина A в уравнениях (12) и (13) – константа, называемая предэкспоненциальным множителем.

Аррениус объяснил уравнение (12), исходя из предположений о том, что в реакцию могут вступать не все молекулы, а лишь их активные модификации, образующиеся обратимо из нормальных молекул с поглощением теплоты E^\ddagger .

Из равенства I нулю следует, что скорость прямой реакции зависит от E_1^\ddagger , а обратной – от E_{-1}^\ddagger . Это позволяет предположить, что путь реакции от $(A + B)$ к $(C + D)$ сопровождается изменением энергии E_1^\ddagger , протекание обратной реакции – изменением энергии E_{-1}^\ddagger , разница в энергии – ΔE .

Эти условия удовлетворяются, если реакция протекает через промежуточное состояние с энергией на E_1^\ddagger большей, чем в исходном состоянии, и энергией на E_{-1}^\ddagger большей, чем в конечном состоянии.

Промежуточное состояния называют активированным состоянием. Оно находится в равновесии с A и B и его определяют как активированный комплекс. Для обозначения активированного состояния используют индекс \ddagger . Чтобы образовать активированный комплекс и, следовательно,

превратиться в С и Д, молекулы А и В должны обладать энергией E_1^\ddagger , которая и называется энергией активации. Таким образом, это минимальная энергия, которой должны обладать молекулы А и В, чтобы происходила реакция с образованием молекул С + Д.

В случае обратимой реакции молекулы С и Д для того, чтобы превратиться в молекулы А и В должны обладать энергией E_{-1}^\ddagger .

Закон Аррениуса рассматривает долю частиц в данной системе, запас энергии которых достаточен для осуществления элементарной реакции. Эта доля определяется предэкспоненциальным множителем в уравнении (12).

С повышением температуры средняя энергия исходной системы возрастает, увеличивается число частиц, обладающих необходимым избытком энергии, что ведёт к повышению скорости реакции.

Понятие энергии активации, как и константы скорости, подобно самому закону Аррениуса, относится к элементарным реакциям. При переходе к многостадийным реакциям, описываемым уже не законом действующих масс, а более сложными кинетическими уравнениями, даже если они содержат одну постоянную, картина температурной зависимости скорости процесса может усложняться. Это связано с тем, что константа кинетических уравнений может представлять собой сложное выражение, содержащее несколько констант элементарных стадий.

Каждая из этих констант, если она относится к той или другой элементарной стадии, характеризуется своей температурной зависимостью. Так, если константа в кинетическом уравнении является произведением или частным констант скоростей нескольких элементарных стадий в некоторых степенях, например,

$$k' = k_1^{n_1} \cdot k_2^{n_2} \quad (14)$$

каждая, из которой подчиняется уравнению Аррениуса, то

$$E^\ddagger = RT^2 \frac{d \ln k'}{dT} = RT^2 \left(n_1 \frac{d \ln k_1}{dT} + n_2 \frac{d \ln k_2}{dT} \right) = n_1 \cdot E_1^\ddagger + n_2 \cdot E_2^\ddagger = E_a, \quad (15)$$

где E_1^\ddagger и E_2^\ddagger и E_a – энергия активации элементарных стадий 1 и 2 и как бы суммарная энергия активации, соответственно. В этом случае температурная зависимость k' как бы подчиняется уравнению Аррениуса, поскольку она может быть выражена величиной E_a . Однако такая зависимость является аррениусовской лишь формально, так как она относится не к одной элементарной стадии. В этом случае E_a – **кажущаяся**, или **наблюдаемая** энергия активации.

Возможны случаи, когда и формально константы в кинетическом уравнении не будут описываться такой зависимостью, например, если они представляют собой алгебраическую сумму констант скоростей стадий:

$$k' = k_1 \pm k_2. \quad (16)$$

В этом случае энергию активации называют **эффективной**.

В выражение эффективной энергии активации могут входить не только величины энергии активации элементарных стадий, но и постоянные, характеризующие их равновесие, например, тепловые эффекты адсорбционных стадий и др.

Кинетический анализ простых необратимых реакций

Реакции первого порядка

Запишем уравнение реакции первого порядка в общем виде:



Если обозначить через a число молей вещества A в начальный момент времени, через x – число молей вещества A , прореагировавшего к моменту времени t , то согласно основному постулату химической кинетики можно записать:

$$w = -\frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = k \frac{a-x}{V}, \quad (18)$$

где $(a-x)$ – число молей вещества A , непрореагировавших к моменту времени t ; V – объем системы (предполагается постоянным); $(a-x)/V = c$ – текущая концентрация вещества A .

После соответствующих математических преобразований выражение для константы скорости реакции первого порядка будет иметь вид:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}. \quad (19)$$

Из формулы (19) видно, что размерность константы скорости реакции первого порядка выражается через обратное время: t^{-1} (с^{-1} ; мин^{-1} ; час^{-1}). В зависимости от используемых единиц измерения времени значение одной и той же константы скорости реакции численно будут различаться в 60, 3600 и т.д. раз.

С другой стороны, поскольку в формулу (19) входит отношение количеств (или концентраций) a и $(a-x)$, значение k не изменится, если это от-

ношение заменить отношением числа молекул или других величин, пропорциональных числам молей, следовательно, формулу (19) можно записать в виде

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{N_0}{N} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}, \quad (20)$$

где c – текущая концентрация А; N_0 - исходное число молекул вещества А; N - текущее число молекул А.

Потенцирование уравнения (20) приводит к экспоненциальной зависимости количеств прореагировавшего и не прореагировавшего вещества А от времени:

$$x = a \cdot (1 - e^{-kt}), \quad a - x = a \cdot e^{-kt}. \quad (21)$$

На рис.2 изображены зависимости $(a-x)$ и x от времени

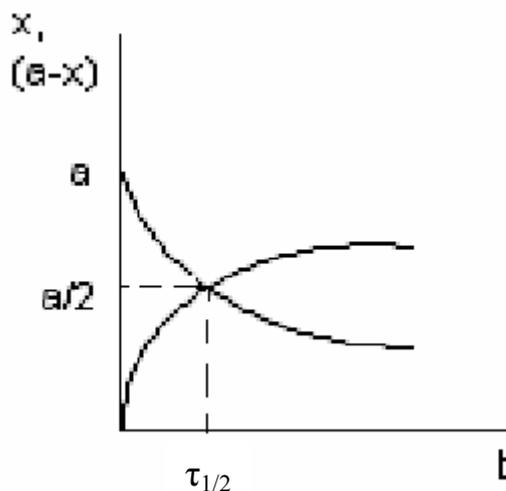


Рис.2. Зависимость $(a-x)$ и x от времени в реакциях первого порядка

Время $\tau_{1/2}$, по достижении которого прореагирует половина исходного количества вещества А, называют временем полупревращения вещества или (в случае реакции первого порядка) периодом полураспада вещества.

Полагая в уравнении (20) $t=\tau_{1/2}$ и $c=c_0/2$, получим

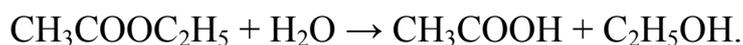
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (22)$$

Из этой формулы видно, что в реакциях первого порядка время полупревращения не зависит от количества (концентрации) исходного вещества. Обратная величина константы скорости реакции первого порядка имеет смысл средней продолжительности жизни молекул А.

Примерами необратимых реакций первого порядка являются все реакции радиоактивного распада, реакции изомеризации молекул, разложение некоторых молекул в газовой фазе (N_2O_5 , CH_3OCH_3 , $(CH_3)_2N_2$), некоторые реакции в растворе (инверсия сахарозы):



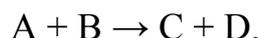
гидролиз сложных эфиров в присутствии сильных кислот как катализаторов:



Реакции, подобные рассмотренным в растворах, часто называют реакциями псевдопервого порядка из-за того, что в них истинный второй порядок снижен благодаря значительному избытку одного из реагентов (воды), концентрация которого практически не меняется в ходе реакции и порядок реакции вследствие этого равен порядку по одному из реагентов.

Реакции второго порядка

Для реакций второго порядка



В соответствии с основным постулатом химической кинетики запишем:

$$w = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x), \quad (23)$$

где a и b – начальные концентрации A и B ; x – текущая концентрация C или D .

После математических преобразований получим:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] \quad (24)$$

Размерность константы скорости реакции второго порядка выражается обратным временем и обратной концентрацией. В зависимости от используемых единиц измерения времени (с, мин и т.п.) и концентраций (моль/л, молекул/см³ и т.п.) численные значения одних и тех же констант скорости реакций второго порядка будут различаться иногда на много порядков.

Рассмотрим случай, когда все начальные концентрации реагирующих веществ одинаковы и равны:

$$w = -\frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = k \left(\frac{a-x}{V} \right). \quad (25)$$

Если вещества А и В взяты в равных количествах или реакция идёт с участием молекул только одного вещества, то при постоянстве объёма удобно в качестве переменной использовать текущую концентрацию $[A]=[B]=c$ и рассматривать кинетическое уравнение:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2. \quad (26)$$

После математических преобразований получаем, что константа скорости определяется уравнением:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) \text{ или } k = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c_0 c} \quad (27)$$

А выражение для периода полупревращения будет иметь вид:

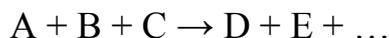
$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}. \quad (28)$$

Таким образом, в отличие от реакции первого порядка в реакциях второго порядка время полупревращения зависит от начальных концентраций реагирующих веществ.

По типу необратимых реакций второго порядка протекает большое число гомогенных реакций в газовой фазе и в растворе. Наиболее типичными примерами из них являются реакции образования и разложения йодистого водорода, омыление сложных эфиров щелочами, реакции димеризации.

Реакции третьего порядка

Рассмотрим реакцию:



Кинетическое уравнение для нее будет иметь вид:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3. \quad (29)$$

После разделения переменных и интегрирования получим:

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right). \quad (30)$$

Размерность константы скорости реакции третьего порядка обычно выражается в $\text{см}^6 \text{моль}^{-2} \text{с}^{-1}$.

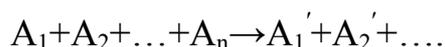
Если в уравнение (30) подставить вместо $t = \tau_{1/2}$ и $c = c_0^2$, то выражение для периода полупревращения в реакциях третьего порядка будет иметь вид:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}. \quad (31)$$

Реакций третьего порядка между молекулами известно мало. Это, например, реакции взаимодействия оксида азота (II) с кислородом, водородом или галогенами.

Реакции n-го порядка

Хотя реакции более высокого порядка, чем третий, практически не встречаются, в общем случае можно получить выражения для констант скорости и времени полупревращения в реакции n-го порядка. Это не трудно сделать, если все вещества взяты в равных количествах и реагируют в эквивалентных соотношениях. Тогда для реакции



в замкнутой системе кинетическое уравнение имеет вид:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n. \quad (32)$$

После разделения переменных и интегрирования выражения (30) получим выражение:

$$k = \frac{1}{t(n-1)} \left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right) \quad (33)$$

Тогда выражение для времени полупревращения в реакциях n-го порядка:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)c_0^{n-1}} \quad (34)$$

С помощью уравнения (34) из опытных данных определяют неизвестный порядок реакции.

Исходя из уравнений (33) и (34), можно получить формулы констант скорости и периодов полупревращения для реакции от нулевого до третьего порядка.

Реакции нулевого порядка

Для реакции нулевого порядка из уравнения (31) имеем:

$$k = \frac{c_0 - c}{t}. \quad (35)$$

Размерность константы скорости нулевого порядка обратно пропорционально времени и прямо пропорциональна концентрации реагирующего вещества (с t^{-1}).

Из уравнения (35) находим, что для реакции нулевого порядка:

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k}. \quad (36)$$

Нулевой порядок по веществу встречается в гетерогенных реакциях и в реакциях с нетермической активацией.

Список использованных источников

1. Краснов. Курс физической химии, 1994. 2 тома.
2. Семиохин И.А., Страхов Б.В. Кинетика гомогенных химических реакций. М., 1982.
3. Байрамов В.М. Химическая кинетика и катализ. Примеры и задачи с решениями. М. 2004.
4. Физическая химия. Под ред. Я.И. Герасимова, М., 1973. Т.2.
5. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические превращения в газах. М., 1981.
6. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М., 1974.
7. Еремин Н.Е. Основы химической кинетики. М., 1977.

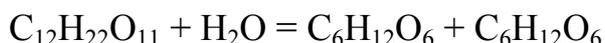
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Работа № 1

Изучение скорости инверсии тростникового сахара

Цель работы: изучить кинетику инверсии тростникового сахара в растворе оптическим методом и определить среднюю константу скорости и порядок реакции.

Химическая реакция представляет собой гидролитическое расщепление сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ на два оптических изомера – глюкозу и фруктозу:



Эта реакция практически необратима и имеет истинный второй порядок. Поскольку она протекает в водном растворе, где молярная концентрация воды значительно больше молярной концентрации сахара, то убылью H_2O в ходе реакции можно пренебречь. Поэтому скорость инверсии зависит только от концентрации сахара и реакция протекает по типу псевдо-первого порядка:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot C_{C_{12}H_{22}O_{11}},$$

а константа скорости может быть рассчитана по уравнению:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_o}{C_o - C_x} \text{ (время}^{-1}\text{)}. \quad (1)$$

Здесь C_o – концентрация сахара в исходном растворе; C_x – концентрация сахара, прореагировавшего за время t ; t – время от начала реакции до момента измерения; $(C_o - C_x)$ – концентрация сахара в данный момент времени.

Как видно из уравнения (1), константа скорости первого порядка не зависит от способа выражения концентрации, поэтому в уравнении вместо концентраций можно подставить любые пропорциональные им величины (оптическую плотность, электропроводность и т. д.).

Поскольку скорость инверсии сахара в нейтральной среде очень мала, реакцию проводят в присутствии катализатора, ионов водорода, которые ускоряют реакцию и делают ее доступной для наблюдения. Скорость инверсии пропорциональна концентрации ионов водорода в растворе.

Тростниковый сахар и продукты его расщепления принадлежат к числу оптически активных веществ, способных изменять положение плоско-

сти поляризации проходящего через них поляризованного света (света, в котором колебания происходят в определенной плоскости). Оптическая активность связана с наличием в молекуле асимметричных атомов углерода. При прохождении через раствор поляризованного света происходит смещение плоскости поляризации на некоторый угол, называемый углом вращения плоскости поляризации. Угол вращения плоскости поляризации света α есть величина переменная, зависящая от свойств оптически активного вещества, его концентрации, толщины слоя раствора, температуры, длины волны луча.

Чтобы иметь возможность сравнивать оптическую активность разных веществ, введено понятие удельного вращения α^0 . Удельное вращение равно углу вращения поляризованного луча, выраженного в градусах, определенной длины волны (обычно равной длине волны желтой линии спектра паров натрия 5896 Å) в слое раствора толщиной 1 дм, содержащего 1 г активного вещества в 1 мл раствора при 20°C. Угол вращения раствора α с концентрацией n граммов активного вещества в 100 мл раствора в трубке, имеющей длину 1 дм, равен:

$$\alpha = \frac{\alpha^0 \cdot l \cdot n}{100}.$$

Зная угол вращения, удельное вращение и толщину слоя раствора, легко рассчитать концентрацию раствора. Таким образом, скорость инверсии сахара можно изучать по изменению угла вращения плоскости поляризации.

Раствор тростникового сахара вращает плоскость поляризации вправо ($\alpha^0 = 66,55^\circ$), а смесь продуктов инверсии – влево, поскольку глюкоза вращает вправо ($\alpha^0 = 52,5^\circ$), а фруктоза влево ($\alpha^0 = -91,9^\circ$). Поэтому по мере протекания реакции угол вращения плоскости поляризации α_t уменьшается, падает до нуля и затем становится отрицательным. Окончанию реакции соответствует предельное, не изменяющееся во времени, отрицательное значение угла вращения α_∞ .

Определение угла вращения плоскости поляризации производится с помощью прибора поляриметра, чаще всего полутеневого поляриметра (рис. 1а,б).

Поляризатор 1, дающий поляризованный луч, состоит из двух призм Николя, закрепленных неподвижно. Плоскости поляризации этих призм находятся под углом друг к другу, поэтому поле, рассматриваемое в окуляр 5, разделено на две части, отличающиеся по цвету и яркости освещения. Анализатор 2 (также призма Николя) позволяет определять направление плоскости поляризованного света. Вращением анализатора вокруг

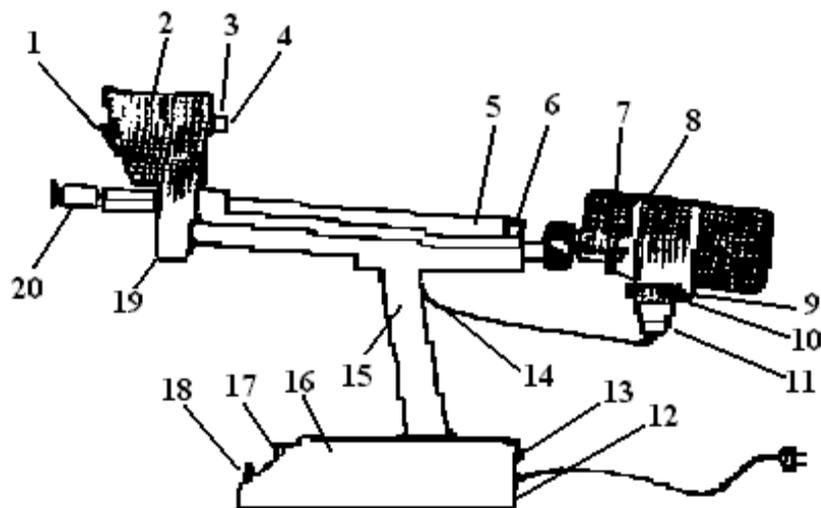


Рис.1а. Устройство поляриметра: 1 – лупа для отсчета показаний по шкале, 2 – узел измерительной головки, 3 – шкала нониуса, 4 – шкала съемного ключа, 5 – кюветное отделение, 6 – траверса, соединяющая узлы 2 и 11, 7 – оправа с поляризатором и полутенева пластиной, 11 – осветительный узел // состоит из патрона с лампой (положение патрона фиксируется регулировочной гайкой 10 и винтом 9) и узла светофильтров 8 с диафрагмой, 12 – винт заземления, 13 – плавкая вставка 14 – вилка разъема для подключения осветителя к блоку питания с трансформатором, 15 – стойка, 16 – основание, 17 – кнопка для включения осветителя, 18 – ручка резистора для регулирования яркости поля зрения, 19 – рукоятка клинового компенсатора, 20 – зрительная труба.

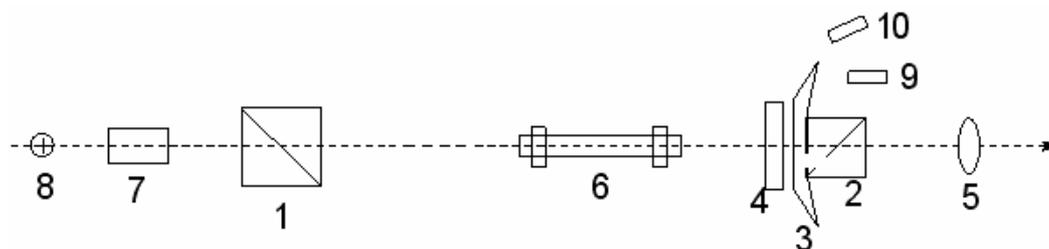


Рис 1б. Оптическая схема поляриметра: 1 – поляризатор, 2 – анализатор, 3 – указатель, 4 – лимб, 5 – окуляр, 6 – поляриметрическая трубка, 7 – светофильтр, 8 – источник света, 9 – лупа, 10 – зеркало.

оси прибора можно достичь положения, при котором призмы Николя оказываются скрещенными и проходящий свет частично гасится.

Если между поляризатором и анализатором расположен оптически активный раствор, то призмы уже не будут гасить проходящий свет и для достижения темноты, необходим дополнительный поворот анализатора на некоторый угол. Положение плоскости поляризации света определяется по

затемнению в окуляре прибора всего поля зрения. Это положение анализатора фиксируется по лимбу 4.

Уравнивание поля зрения происходит путем вращения анализатора вокруг горизонтальной оси. Если между анализатором и поляризатором ввести кювету с оптически активным раствором (вращающим плоскость поляризации), то равенство яркостей всех частей поля зрения, т.е. фотометрическое равенство, нарушается. Оно может быть восстановлено поворотом анализатора на угол, равный углу поворота плоскости поляризации света. Следовательно, разность двух отсчётов, соответствующих фотометрическому равенству поля с оптически активным раствором и без него, определяет угол вращения плоскости поляризации данным оптически активным раствором.

В круговом поляриметре применен принцип уравнивания яркостей разделенного на две части поля зрения (рис. 2).

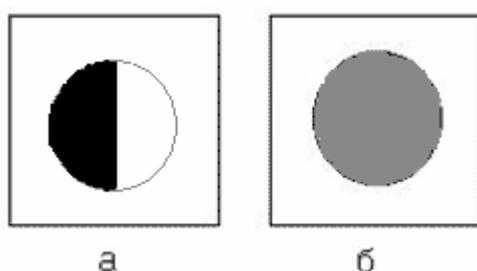


Рис.2. Вид поля зрения после ввода кюветы с водой или раствором (а), вид поля зрения после установки на равную затемнённость (б)

Угол поворота анализатора отсчитывается с помощью лимба, движущегося при его вращении, и неподвижному нониусу с точностью до десятых долей градуса. Нониус имеет нулевую отметку, а также положительные и отрицательные деления. Если нулевой штрих нониуса при установке на равенство оказался относительно нулевого штриха лимба смещенным по часовой стрелке, то поправке на «0» приписывают знак (+), если против часовой стрелки – знак (-). Поворотом анализатора устанавливают двойное поле на равномерную затемненность (рис. 2б) и ведут отсчет следующим образом: число целых градусов определяют по последнему делению шкалы, которое оказывается слева от нуля. Десятые доли градуса определяют с помощью лупы на правой части шкалы лимба по делению, совпадающему в данном положении с каким-либо делением шкалы нониуса.

Пример. При определении начального положения с кюветой, заполненной дистиллированной водой, прибор показал $-0,3^\circ$ (рис. 3а), а после ввода наполненной кюветы $20,3^\circ$ (рис. 3б).

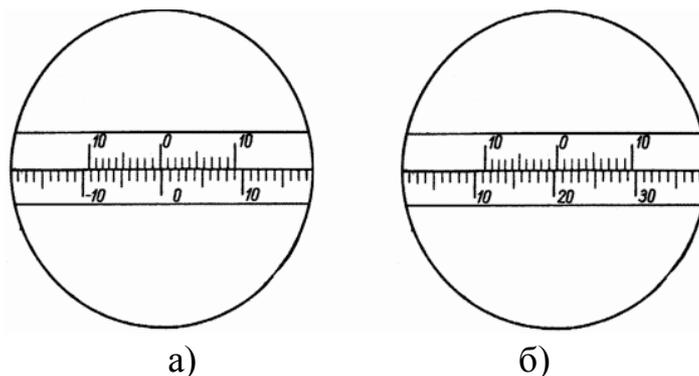


Рис.3. Конечное положение нониуса после установки на равное затемнение двойного поля: а) с кюветой, заполненной дистиллированной водой; б) с кюветой, заполненной исследуемым раствором

Выполнение работы

Предварительно определить нулевое положение измерительной системы. Для этого поляриметрическую трубку несколько раз сполоснуть водой, после чего заполнить дистиллированной водой. Заполнять кювету необходимо до тех пор, пока на верхнем ее конце не появится выпуклый мениск. Этот выпуклый мениск сдвинуть в сторону с помощью покровного стекла. Затем на покровное стекло наложить резиновую прокладку и закрутить кольцом. После заполнения кюветы исследуемой жидкостью покровные стекла с наружной стороны должны быть тщательно прочищены. В кювете не должно оставаться воздушных пузырей. Если они имеются, то наклонами их нужно завести в утолщенную часть кюветы, там они мешать не будут.

Далее приготовить раствор сахара заданной концентрации. Для этого навеску сахара растворить в мерной колбе на 100 мл и долить водой до метки. Раствор сахарозы, который подлежит исследованию, должен быть прозрачным, не иметь взвешенных частиц. Если раствор мутный, его нужно отфильтровать. Затем приготовить смесь из 25 мл сахара и 25 мл 1н HCl и перемешать. Момент смешения считается началом реакции (включить секундомер). Быстро заполнить полученной смесью трубку, предварительно сполоснув ее дважды этим же раствором. Первый замер угла вращения сделать как можно быстрее, примерно на второй или третьей минуте от начала реакции. Последующие замеры провести через 3 мин., одно-два измерения через 5 мин., затем через 10 мин. Всего следует сделать не менее 10-12 определений величин α_t , соответствующих времени t от начала реакции. Весь опыт проводится в течение 2-х часов, поляриметрическая трубка при этом из прибора не вынимается.

Реакция инверсии сахара заканчивается при комнатной температуре приблизительно через 1,5-2 суток. Для ускорения реакции и определения

угла вращения α_∞ , соответствующего концу реакции, поступают следующим образом: оставшуюся порцию смеси раствора сахара с кислотой перелить в круглодонную колбочку с обратным холодильником и поместить в водяную баню, нагретую до 60-70⁰С. Нагревание проводить в течение 30-40 мин (делается параллельно с основными измерениями). После охлаждения смесь перелить в освободившуюся после основных измерений трубку и измерить угол вращения α_∞ . После всех измерений поляриметрическую трубку тщательно вымыть и высушить.

Результаты наблюдений свести в таблицу по образцу:

Температура опыта.....

Концентрация HCl.....

№	Время от начала опыта, мин	Измеренный угол вращения α'_t	Угол с поправкой α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$	k_t	k_{cp}

По результатам опыта вычислить константу скорости реакции для каждого момента времени, кроме $t = 0$ и $t = \infty$, по формуле 1, подставив вместо концентрации пропорциональные им разности соответствующих углов вращения:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

Помните, что величины α_0 , α_t , α_∞ вносят в расчетную формулу с соответствующими знаками и после внесения поправок на нулевое положение прибора.

Угол α_0 , соответствующий моменту начала реакции, практически определить не удастся, так как от начала реакции до первого измерения проходит значительное время, поэтому α_∞ определяется экстраполяцией. Для этого необходимо построить график в координатах $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) - t$ и экстраполяцией полученной линии на ось ординат ($t = 0$) определять $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$, а затем рассчитать величину α_0 .

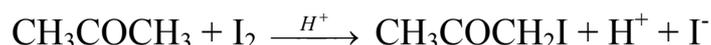
После вычисления констант скорости реакции для каждого момента времени k_t , рассчитать среднюю константу скорости реакции инверсии сахара k_{cp} .

Работа № 2

Изучение скорости реакции иодирования ацетона

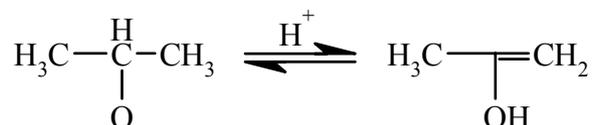
Цель работы: изучить кинетику реакции методом отбора проб и определить константу скорости, энергию активации и температурный коэффициент скорости реакции.

Реакция иодирования ацетона протекает в соответствии с уравнением:

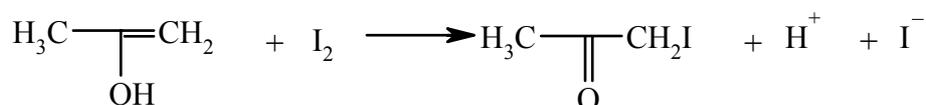


Процесс протекает автокаталитически, т.е. ускоряется одним из продуктов реакции (ионами водорода). В нейтральном разбавленном водном растворе он идет очень медленно. Реакция иодирования ацетона протекает в две стадии:

1. Обратимая реакция енолизации ацетона:



2. Взаимодействие иода с енольной формой:



Первая реакция протекает медленно, вторая – быстро и практически до конца. Поэтому скорость процесса определяется самой медленной стадией – в данном случае енолизацией ацетона. Она пропорциональна концентрации ионов водорода, но не зависит от концентрации иода:

$$-\frac{dc}{dt} = k(C_0 - C_x)(C_{0\text{H}^+} + C_x),$$

и для константы реакции:

$$k = \frac{2,303}{t(C_0 + C_{0\text{H}^+})} \lg \frac{C_0(C_{0\text{H}^+} + C_x)}{C_{0\text{H}^+}(C_0 - C_x)},$$

где C_0 – начальная концентрация ацетона, $C_{0\text{H}^+}$ – начальная концентрация ионов водорода, C_x – концентрация ацетона, подвергшегося превращению за время t (убыль концентрации), t – время от начала реакции до данного измерения. Константа скорости второго порядка имеет размерность – время⁻¹·концентрация⁻¹.

Выполнение работы

Установить термостат на нужную температуру (40-60°C). В 250 мл мерную колбу налить 25 мл 0,1н раствора йода в 4%-ном растворе KI, добавить 25 мл 1н HCl (количество кислоты может быть изменено по указанию преподавателя) и долить водой до объема ниже метки примерно на 30-35 мл. Колбу с полученным раствором и вторую колбу с дистиллированной водой поставить в термостат.

Спустя 15-20 минут в колбу с реакционной смесью добавить примерно 1,5 г ацетона (навеску ацетона приготовить заранее на аналитических весах в закрытом сосуде) или влить 25 мл 1н водного раствора ацетона. Момент вливания принять за начало реакции (включить секундомер). После этого объем раствора в колбе быстро довести до метки дистиллированной водой, быстро перемешать и как можно быстрее отобрать пипеткой 25 мл пробы. Отобранную пробу влить в колбу для титрования, содержащую 25 мл 0,1н раствора NaHCO₃ и заметить время. Во избежание улетучивания ацетона колбу с реакционной смесью закрыть пробкой. Затем определить содержание йода титрованием 0,01н раствором Na₂S₂O₃ в присутствии крахмала.

По результатам анализа проб через определенные промежутки времени наблюдать за ходом реакции. Вторую пробу отобрать через 10 минут после первой, затем промежутки между отборами проб увеличивать. Расход тиосульфата на каждую последующую пробу должен уменьшаться на 1-3 мл. Необходимо помнить, что чем выше температура опыта и чем больше содержание кислоты в реакционной смеси, тем чаще следует отбирать пробы. В течение опыта рекомендуется взять не менее 7-8 проб. Желательно даже во время отбора проб колбу из термостата не вынимать.

Результат измерений записать в таблицу по образцу:

№ измерения	Время от начала реакции, мин.	Количество 0,01н Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	$C_{o(CH_3)_2CO}$, г-экв/л	C_{oH^+} , г-экв/л	C_x , г-экв/л	k

концентрация ацетона C_x определяется по уравнению:

$$C_x = \frac{n_o - n_t}{25} \cdot \frac{N_{Na_2S_2O_3}}{2}, \quad (1)$$

где n_t – количество 0,01н Na₂S₂O₃, израсходованное на титрование пробы в данный момент времени, мл (ответить, почему концентрацию ацетона C_x

определяем по концентрации йода); n_0 – количество 0,01н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, которое должно было быть израсходовано на титрование в момент начала реакции, мл; $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – нормальность раствора.

Так как от начала реакции до момента взятия пробы протекает значительное время, значение n_0 точно определить экспериментально не удастся. Поэтому n_0 определяется графически. Построить график в координатах $n - t$ и экстраполяцией на ось ординат ($t = 0$) определить n_0 .

Используя уравнение (1) и вычисленные значения C_o , C_{oH^+} , C_x и t , рассчитать константы скорости k_i . Определить среднюю константу k_{cp} . Взяв величину k_{cp} при другой температуре из справочника, определить температурный коэффициент реакции. Для расчета энергии активации воспользоваться формулой (2)

$$E^{\ddagger} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \quad (2)$$

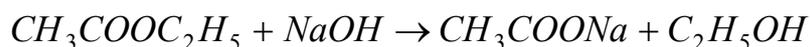
где k_{T_1} и k_{T_2} – константы скорости реакции при температуре T_2 и T_1 соответственно; R – газовая постоянная, равная $8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$.

Работа №3

Изучение скорости реакции омыления эфира и определение энергии активации

Цель работы: определить константу скорости реакции омыления уксусноэтилового эфира едким натром при двух температурах и рассчитать энергию активации.

Реакция омыления уксусноэтилового эфира едким натром в водном растворе:



протекает при небольшом избытке щелочи по второму порядку.

Для вычисления константы скорости практически необратимой реакции второго порядка используется формула (3)

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \cdot \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (3)$$

Вариант 1 выполнения измерений концентраций

Необходимые для вычислений концентрации реагентов определяют посредством титрования одинаковых проб (10 мл) реакционной смеси раствором соляной кислоты с точно установленной концентрацией N_k . Пробы отбирают в различные моменты времени от начала реакции.

Обозначим через V_0 , V_t , V_∞ соответственно объемы кислоты в мл, идущие на нейтрализацию щелочи в пробе до начала реакции, в момент времени t и по окончании реакции. Тогда $a = V_0 \cdot N_k$ – исходное число молей щелочи в пробе. Так как на омыление 1 моля эфира расходуется 1 моль щелочи, то величина $b = (V_0 - V_\infty) N_k$ – исходное число молей эфира в пробе. Количество прореагировавшей щелочи или эфира к данному моменту времени $x = (V_0 - V_t) N_k$. И таким образом, $(a - x) = V_t \cdot N_k$ есть число молей щелочи в пробе в момент времени t , и, соответственно, $(b - x) = (V_t - V_\infty) N_k$ – число молей эфира в тот же момент времени. Количество не прореагировавшей (избыточной) щелочи в конце реакции – $(a - b) = V_\infty \cdot N_k$. Подставив полученные значения в уравнение (3) и приняв во внимание объем пробы, взятой для титрования (10 мл), получим:

$$k = \frac{2,303 \cdot 10}{V_\infty \cdot N_k \cdot t} \lg \frac{V_t (V_0 - V_\infty)}{V_0 (V_t - V_\infty)}$$

Определяют константу скорости реакции омыления эфира при двух температурах, соответственно k_{T1} и k_{T2} . Зная эти константы, не трудно рассчитать энергию активации реакции по уравнению:

$$E^{\neq} = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \quad (4)$$

где R – газовая постоянная, равная $8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$.

Выполнение работы

В мерную колбу на 250 мл налить пипеткой 5 мл этилацетата и разбавить дистиллированной водой до метки. В другую колбу (не мерную) налить пипеткой 50 мл раствора 1/40н щелочи. Обе колбы закрыть пробками и выдержать некоторое время при заданной температуре в термостате. После этого в колбу со щелочью налить раствор эфира и тщательно перемешать. Момент сливания растворов является началом реакции. Из реакционной смеси быстро отобрать пробу 10 мл и внести ее в колбу для титрования с охлажденной до 0⁰С водой (ответить, для чего используют при титровании охлажденную воду). Титровать 0,01н раствором HCl с фенолфталеином до исчезновения розового окрашивания. Объем кислоты V_t , пошедший на титрование, записывать. Поскольку по мере хода реакции скорость ее убывает, последующие пробы отбирать через 5, 15, 30, 50, 75 и 105 минут от начала опыта. Реакционная смесь содержит щелочь, поэтому она должна быть закрыта пробкой, колбу открывают только на время отбора пробы.

Реакция омыления эфира заканчивается примерно через сутки. Для ускорения реакции и определения величины V_{∞} отдельную порцию раствора нагреть на водяной бане (70-80⁰С) в течение 30 минут (нагревание проводят параллельно с основным опытом). Нагревание должно проводиться в колбе с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой. После охлаждения до комнатной температуры пробу объемом 10 мл оттитровать раствором HCl.

Результат измерений записать в таблицу по образцу:

Температура опыта.....

№ измерения	Время от начала реакции t мин.	Объем кислоты V_t , мл	$V_t - V_{\infty}$	$V_0 - V_{\infty}$	k_t	$k_{cp.}$

Рассчитать константы скорости реакции (k_i) для различных моментов времени, кроме $t=0$, вычислить k_{cp} . Опыт проводить при двух температурах и определить энергию активации по формуле (4).

Вариант 2 выполнения измерений концентраций

В этом варианте используют метод рН-метрии со стеклянным электродом.

Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:
 - центральный контролер;
 - модуль «Электрохимия» в комплекте со стеклянным и хлоридсеребряным электродами;
 - модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (на 100 см³), мешалкой и датчиком температуры;
2. Раствор гидроксида натрия или калия 0.01 М, ацетоуксусный эфир, дистиллированная вода;
3. Лабораторная посуда.

Стеклянный электрод – ион-селективный по отношению к ионам водорода, находящимся в растворе. Потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода следующим образом:

$$E_{cm} = E_{cm}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E_{cm}^0 - b pH, \quad (1)$$

где $pH = -\lg(a_{H^+})$, а $b = RT \ln\left(\frac{10}{F}\right)$.

Так как ионное произведение воды $K_w = a_{H^+} a_{OH^-}$ величина постоянная при некоторой температуре, то активность ионов водорода будет связана с активностью гидроксид-ионов и выражение для потенциала электрода будет

$$E_{cm} = E_{cm}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} = E_{cm}^0 - b_0 \ln a_{OH^-}. \quad (2)$$

Учитывая уравнение связи активности иона с его концентрацией, получим:

$$E_{cm} = E_{cm}^0 - b_0 \ln(\gamma_{OH^-} c_{OH^-}), \quad (3)$$

где $b_0 = \frac{RT}{F}$ и $E_{cm}^0 = E_{cm}^0 + b_0 \ln K_w$

Таким образом, для определения концентрации гидроксид-ионов некоторого раствора можно составить цепь, состоящую из стеклянного элект-

трода, погруженного в исследуемый раствор, и электрода сравнения, потенциал которого сохраняется постоянным в ходе эксперимента. В современной практике в качестве электрода сравнения обычно используется насыщенный хлоридсеребряный электрод (ХСЭ). Тогда мы можем записать выражение для электродвижущей силы (ЭДС) всей цепи.

$$E = E_{cm} - E_{ХСЭ} = E_{cm}^0 - b_0 \ln(\gamma_{OH^-} c_{OH^-}) - E_{ХСЭ}. \quad (4)$$

Следовательно, потенциал такого элемента будет линеен относительно концентрации гидроксид-ионов при постоянном коэффициенте активности гидроксид-ионов. Согласно *правилу ионной силы* последнее условие будет соблюдаться при постоянной ионной силе раствора. При проведении реакции омыления эфира в водном растворе при невысоких концентрациях компонентов общее количество ионов в растворе и их зарядность будет сохраняться (практически в растворе будет происходить замена гидроксид-ионов на ацетат-ионы), поэтому ионная сила раствора также будет оставаться постоянной.

Можно выразить $\ln(c_{OH^-})$ из выражения (4) и подставить в выражение (3), тогда, сократив величины, остающиеся постоянными в ходе опыта, и выразив измеряемую разность потенциалов, получим простое выражение

$$E_{cm} = E_0 + k_1 b_0 t, \quad (5)$$

где E_{cm} – измеряемая разность потенциалов в момент времени t от начала опыта, E_0 – разность потенциалов в начальный момент времени. Следовательно, измеряемая разность потенциалов должна изменяться линейно с течением времени. Построив график в соответствующих координатах, по тангенсу угла наклона можно определить k_t .

$$k_t = \frac{tg\alpha}{b_0}, \quad (6)$$

а константу скорости реакции – по уравнению

$$k = \frac{k_t}{c_{эф}}. \quad (7)$$

Прямолинейность полученного графика будет указывать на первый порядок реакции по гидроксид-иону. При значении рН раствора менее 9 будет наблюдаться отклонение графика от линейности. Это связано с гидролизом образующегося ацетата натрия, поэтому для определения константы скорости реакции следует использовать только прямолинейный участок графика.

В ходе выполнения работы проводят 2-3 опыта при разных температурах в интервале от комнатной температуры до 35°C (столь невысокое значение верхней границы температуры связано с ограниченным интервалом линейности характеристики стеклянного электрода при повышенных температурах). Первый опыт проводят при комнатной температуре, последующие – при повышенной.

В связи с тем, что при графическом определении константы скорости реакции, начальную концентрацию щелочи знать необязательно, нет нужды определять точную концентрацию применяемого раствора щелочи. Это очень удобно, так как растворы щелочи плохо хранятся. Все же примерную концентрацию щелочи знать необходимо, для того, чтобы быть уверенным в достаточном избытке эфира и можно было бы оценить значение рН раствора, что необходимо в связи с ограниченным интервалом линейности характеристики применяемого стеклянного электрода (значение рН не должно превышать 12).

При выполнении работы нет необходимости приготовления раствора эфира. Удобней отобрать пипеткой необходимый объем чистого эфира и добавить его прямо в предварительно термостатированный раствор щелочи. При этом не произойдет ощутимого изменения температуры раствора, так как объем раствора щелочи (следовательно, его теплоемкость) намного больше необходимого количества эфира.

Так как стеклянный электрод приходит к равновесию довольно долго, то термостатировать ячейку с раствором щелочи следует прямо с установленными электродами. Во время термостатирования потенциал электрода приходит к стабильным значениям и последующее постепенное изменение концентрации щелочи в ходе реакции не приводит к значимым погрешностям, которые связаны с неравновесными условиями его измерения.

Выполнение работы:

1. Термостат наполняют дистиллированной водой (примерно 100 см³) и устанавливают в него стаканчик с 50 см³ предварительно приготовленного раствора щелочи (0.01 М). Термостат закрывают крышкой и устанавливают стеклянный и хлоридсеребряный электроды и термодатчик.

2. Подключение электродов и термодатчика производят согласно приложению.

3. Устанавливают термостат на поддержание требуемой температуры (в первом опыте в этом нет необходимости). Обеспечивают перемешивание раствора в ячейке и, когда температура ячейки установится на требуемом уровне, переходят к выполнению следующего пункта.

4. Отбирают пипеткой предварительно рассчитанный объем ацетоуксусного эфира (эфир должен быть взят, по крайней мере, в десятикратном избытке) и вливают его в ячейку. С этого момента начинают отсчет времени опыта.

5. Прекращают перемешивание раствора в ячейке и проводят измерение ЭДС составленного гальванического элемента (E) в течение 10 минут с интервалом в одну минуту.

6. Строят график в координатах E-t и определив тангенс его угла наклона рассчитывают константу скорости реакции.

7. Проводят опыт при другой температуре (согласно пп. 1-6).

8. По значениям констант скоростей реакции при разных температурах рассчитывают ее энергию активации и сравнивают полученное значение со справочными данными.

Работа №4

Изучение кинетики разложения комплексного иона триоксалата марганца фотометрическим методом

Цель работы: определить среднее значение константы скорости реакции аналитическим и графическим способами.

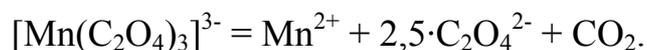
Фотометрический метод изучения кинетики химических реакций удобен тем, что вещество анализируется непосредственно в растворе без отбора и анализа проб. Данный метод исследования применим в тех случаях, когда окраска исходного вещества отличается от окраски смеси продуктов реакции.

Определения основаны на сравнении поглощения или пропускания света стандартным и исследуемым окрашенным растворами. В основе метода лежит закон Бугера - Ламберта – Бера:

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot c,$$

где D – оптическая плотность раствора; ε – молярный коэффициент поглощения; c – концентрация раствора, моль/л; l – толщина поглощающего слоя, см.

Исследуется реакция разложения комплексного иона триоксалата Mn, протекающая по уравнению:



Реакция сопровождается изменением окраски от коричневой до бесцветной.

Несмотря на то, что механизм реакции сложен, зависимость её скорости от времени подчиняется уравнению первого порядка. Константу скорости при данной температуре рассчитывают следующим образом:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a-x} \right) \quad \text{или} \quad k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \left(\frac{a}{a-x} \right), \quad (1)$$

где a – начальная концентрация исходного вещества; x – количество исходного вещества, израсходованного к моменту времени t ; $a-x$ – текущая концентрация реагирующего вещества.

Если вместо концентрации реагента измерять оптическую плотность системы, тогда константа скорости будет рассчитываться по уравнению:

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \left(\frac{D_0}{D_t} \right), \quad (2)$$

где D_0 – оптическая плотность раствора в начальный момент времени, D_t – оптическая плотность раствора в момент времени t .

Для исследований удобно использовать фотоколориметры марки ФЭК-М.

Выполнение работы:

Подготовить прибор к работе: включить, подобрать светофильтр (синий с областью спектра 440 – 495 нм). Приготовить следующие растворы: 0,01М KMnO_4 , 0,1М MnSO_4 , 0,1М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Смешать растворы MnSO_4 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в соотношении 1:7. К четырем частям бесцветной смеси прибавить одну часть раствора KMnO_4 . Быстро образуется коричневая комплексная соль. Поместить полученный раствор в 10-миллиметровую кювету и начать измерения. За начало опыта принять первое измерение; в этот момент включить секундомер. Измерять через 1, 2 и 4 минуты. Закончить измерение, когда оптическая плотность снизится до 0,1.

Результаты наблюдений и расчетов свести в таблицу.

№ измерения	Время от начала реакции, t мин	D_t	$\lg D_t$	k_t

Построить график $\lg D_t - t$.

Учебное издание

Анджела Владимировна Буланова

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ЧАСТЬ II. КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Лабораторный практикум

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка, макет В.И. Никонов

Подписано в печать 24.05.06

Гарнитура Times New Roman. Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.

Усл.-печ. л. 2,25. Уч.-изд. л. 1,45. Тираж 200 экз. Заказ № 490

Издательство «Универс-групп», 443011, Самара, ул. Академика Павлова, 1

Отпечатано ООО «Универс-групп»