

Кафедра физической химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ К ПРАКТИКУМУ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть II

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Для студентов химического факультета

Казань

2012

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета ФГАОУВПО
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»*

методической комиссии Химического института им. А.М. Бутлерова

Протокол № 5 от 31 января 2012 г.

заседания кафедры физической химии

Протокол № 10 от 23 января 2012 г.

Научный редактор

доктор хим. наук, проф. В.В. Горбачук

Рецензент

доктор хим. наук, проф. Э.А. Ишмаева

Соломонов Б.Н., Новиков В.Б., Варфоломеев М.А.

Методические разработки к практикуму по физической химии.

Часть II. Химическая кинетика: учебно-методическое пособие / Б.Н. Соломонов, В.Б. Новиков, М.А. Варфоломеев. – Казань: Казанский университет, 2012. – 36 с.

Пособие предназначено для студентов Химического института им. А.М. Бутлерова и написано в соответствии с программой курса «Физическая химия». В нем приведены теоретические материалы, описаны методы исследования, даны варианты лабораторных работ и описан порядок их выполнения.

© Казанский университет, 2012

© Соломонов Б.Н., Новиков В.Б.,
Варфоломеев М.А. 2012

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

1.1 Скорость химической реакции

Химическая кинетика (от греч. Kinetikos - относящийся к движению) - раздел физической химии, изучающий химическую реакцию, как процесс, протекающий во времени, механизм этого процесса, а также его зависимость от внешних условий.

Одним из важнейших понятий химической кинетики является **скорость реакции**. Она определяется изменением количества какого-либо из реагирующих веществ (или продуктов реакции) в единицу времени в единице объема. В частном случае, например, когда реакция происходит в растворе, объем реакционной смеси не меняется. Тогда изменение количества вещества в единице объема есть изменение концентрации. Соответственно, скорость реакции в растворе определяется изменением концентрации вещества в единицу времени.

Исходные вещества вступают в реакцию (а продукты образуются) в определенных соотношениях, которые определяются стехиометрическими коэффициентами. Поэтому изменение концентрации для разных реагентов (или продуктов) за один и тот же интервал времени в одной и той же реакции может быть различным. В связи с этим различают понятия «скорость химической реакции» и «скорость изменения концентрации».

Скорость изменения концентрации (r) есть производная по времени (t) концентрации (C) какого-либо из реагирующих веществ (или продуктов реакции):

$$r = \frac{dC}{dt} \quad (1)$$

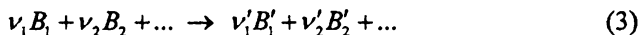
Очевидно, что скорость изменения концентрации может быть различна по величине для разных веществ, участвующих в реакции. К тому же она противоположна по знаку для реагентов и продуктов реакции.

Скорость химической реакции (w) по определению есть величина положительная. Она не должна зависеть от того, по какому из реагирующих веществ (или продуктов) ее определяют.

Запишем уравнение химической реакции. Например:



или в общем виде:



Формально рассматривая уравнение (3) как математическое, перенесем все слагаемые из левой части в правую. Получим:

$$0 \rightarrow \nu_1' B_1' + \nu_2' B_2' + \dots - \nu_1 B_1 - \nu_2 B_2 - \dots \quad (4)$$

или в более общем виде:

$$0 \rightarrow \sum_i \nu_i B_i \quad (5)$$

В уравнении (5) коэффициент ν_i считается алгебраически положительным ($\nu_i > 0$), если компонент B_i относится к продуктам, и алгебраически отрицательным ($\nu_i < 0$), если компонент B_i относится к исходным веществам. Теперь **скорость химической реакции** (w) можно определить следующим уравнением:

$$w = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} \quad (6)$$

где C_i - концентрация вещества B_i .

Значение, определяемое по уравнению (6), всегда положительно и не зависит по величине от выбора B_i . В частном случае для реакции (2) уравнение (6) может быть записано следующим образом:

$$w = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} \quad (7)$$

В общем случае скорость химической реакции не постоянна, а зависит от времени. Поэтому величину, определяемую по уравнениям (6) и (7), часто называют **истинной скоростью реакции** или **мгновенной скоростью реакции**. Практически скорость реакции можно определить, поделив разность концентраций в моменты времени t_2 и t_1 на интервал времени $\Delta t = t_2 - t_1$. Определенная таким образом скорость называется **средней скоростью** (\bar{w}). Она равна мгновенной скорости только при Δt стремящемся к нулю (или если мгновенная скорость не зависит от времени).

$$\bar{w} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{(C_i)_2 - (C_i)_1}{t_2 - t_1} \quad (8)$$

Кинетическая кривая – это зависимость концентрации какого-либо из реагентов (или продуктов реакции) от времени. Именно эта зависимость обычно используется при экспериментальном определении скорости реакции. На рис.1 приведены примеры кинетических кривых для реагентов и продуктов. Из кинетической кривой можно определить не только среднюю скорость, но и мгновенную. Мгновенная скорость в точке t_2 , определяемая графическим способом по рис.1, равна отношению катетов треугольника, образуемого касательной, проведенной к кинетической кривой в этой точке, и отрезками координатных осей от их пересечения до пересечений с касательной.

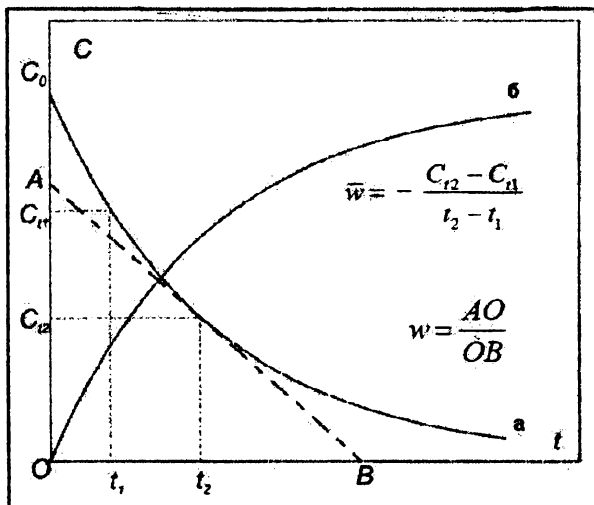


Рис. 1. Кинетические кривые: а – изменение концентрации одного из реагирующих веществ; б – изменение концентрации одного из продуктов реакции. Прямая АВ – касательная к кинетической кривой (а) в точке t_2 .

1.2 Зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ

Скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени. Это положение иногда называют «**основным постулатом химической кинетики**», иногда – «**законом действующих масс**». Математически для реакции (2), оно может быть выражено уравнением (9):

$$w = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \quad (9)$$

Показатели степени при концентрациях в кинетическом уравнении (9) α и β называются порядками реакции по веществу А и В, соответственно (или частными порядками). Сумма частных порядков ($\alpha + \beta$) называется полным или суммарным порядком реакции.

Коэффициент пропорциональности k в уравнении (9) по предложению Я. Вант-Гоффа называют константой скорости реакции. Численно она равна скорости реакции при единичных концентрациях каждого из реагирующих веществ, поэтому С. Аррениус предложил для k альтернативное название – «удельная скорость реакции». Величина k зависит от всех факторов, которые влияют на скорость реакции (например: температуры, природы растворителя, посторонних веществ и т.д.), за исключением концентрации реагирующих веществ. Численное значение константы зависит также от выбора единиц

измерения времени и концентрации. Размерность k определяется тем кинетическим уравнением, по которому производится ее расчет, т.е. зависит от порядка реакции.

Любая химическая реакция представляет собой совокупность элементарных актов химического превращения. Каждый такой акт есть превращение одной или нескольких находящихся в контакте или взаимодействии частиц реагентов (молекул, ионов, свободных радикалов) в частицы продуктов. Простые реакции состоят из однотипных элементарных актов. В зависимости от числа частиц, принимающих участие в реакции, они делятся на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции (т.е. молекулярность реакции равна единице, двум и трем, соответственно). Реакции, при протекании которых осуществляются разнотипные элементарные акты, называются сложными реакциями. К ним относятся обратимые, параллельные, последовательные и др. многостадийные реакции, цепные реакции, сопряженные реакции и др.

Уравнение (9) может быть достаточно строго обосновано лишь для некоторых частных случаев. Например, на основе теории активных соударений – для простых реакций. Только в этом случае частные порядки α и β равны стехиометрическим коэффициентам, а суммарный порядок реакции ($\alpha + \beta$) равен молекулярности реакции. Для многих сложных реакций (например, для последовательных) также может быть получена зависимость, выражаемая уравнением (9), однако при этом параметры α и β могут не совпадать со стехиометрическими коэффициентами и иметь, в том числе, и дробные значения. В некоторых случаях (например, для цепных реакций) зависимость скорости реакции от концентрации реагентов может быть описана уравнением (9) лишь приближенно в ограниченном диапазоне концентраций.

Чаще всего α или β в уравнении (9) бывают равны 0, 1, 2 или 3 и тогда говорят о нулевом, первом, втором или третьем порядке по данному веществу.

Для реакций нулевого порядка скорость не зависит от концентрации реагирующего вещества. Обычно это бывает, если концентрация реагента не меняется в ходе реакции, например в гетерогенных реакциях, когда реакция происходит на поверхности. Аналогичная картина будет наблюдаться, когда данный компонент взят в большом избытке. В этом случае его концентрация приблизительно постоянна в ходе реакции. Примером может служить любая реакция, где одним из реагентов является растворитель, а концентрация других реагентов невелика. Часто при изучении кинетики реакций искусственно добиваются того, чтобы порядок по одному из компонентов получился равным нулю. Для этого кинетическую кривую получают при

большом избытке (например, стократном) выбранного реагента. Например, если в реакции (2) реагент В взят в большом избытке, то:

$$C_B^\beta \approx const \Rightarrow w = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \approx k_{эфф} \cdot C_A^\alpha, \quad (10)$$

где $k_{эфф} = k \cdot C_B^\beta$. Нулевой порядок по веществу В в данном случае можно назвать «кажущимся», поскольку, если проводить кинетический эксперимент в других условиях, значение порядка получится равным β .

Похожую ситуацию можно получить и при анализе влияния на скорость катализатора (в данном случае имеется в виду гомогенный катализ). Известно, что добавление катализатора увеличивает скорость реакции, однако из одного кинетического эксперимента (точнее из одной кинетической кривой) порядок по катализатору всегда будет равен нулю, поскольку катализатор в реакции не расходуется и концентрация его остается постоянной. Истинный порядок по катализатору может быть получен только при сопоставлении нескольких кинетических кривых, полученных для разных концентраций катализатора.

В связи с тем, что значение частного порядка реакции зависит от того, как он определяется, в химической кинетике используются понятия «временной порядок» и «концентрационный». При определении **временного порядка** значения концентрации берутся из одной кинетической кривой в различные моменты времени. Для определения **концентрационного порядка** (иногда называемого «истинным» порядком) проводят несколько кинетических экспериментов с разными начальными концентрациями (т.е. получают несколько кинетических кривых). При этом анализируется зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации реагента. Временной порядок по реагенту может быть больше концентрационного (например, если продукты ингибируют реакцию, или реакция обратима) или меньше его (в автокаталитических реакциях).

1.3 Расчет константы скорости для необратимых реакций

В реакции первого порядка скорость прямо пропорциональна концентрации реагента. Для реакции, выражаемой уравнением:



кинетическое уравнение первого порядка в дифференциальной форме может быть получено из соотношения (9):

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C, \quad (12)$$

где C - концентрация вещества A в момент времени t . Разделяем переменные в этом уравнении: $-\frac{dC}{C} = k \cdot dt$. После интегрирования получаем: $-\ln C = k \cdot t + const$. Здесь $const$ - постоянная интегрирования, ее значение находим, исходя из того, что в момент времени $t = 0$ концентрация вещества A известна и равна C_0 :

$$-\ln C_0 = k \cdot 0 + const \Rightarrow const = -\ln C_0$$

В результате получаем:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot t \quad (13)$$

Это уравнение представляет собой кинетическое уравнение реакции первого порядка в интегральной форме. В отличие от уравнения в дифференциальной форме (12), последнее удобно для определения константы скорости:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C} \quad (14)$$

Произведя аналогичные процедуры для реакции второго порядка:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^2, \quad (15)$$

получим уравнение для константы скорости реакции второго порядка:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (16)$$

И соответственно, для реакции третьего порядка:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^3 \quad (17)$$

$$k = \frac{1}{2t} \cdot \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) \quad (18)$$

Как видно из уравнений (14), (16) и (18), размерность константы скорости различна для реакций различных порядков.

При вычислении констант скорости (аналитический способ), экспериментально измеренные значения концентрации (C) в различные моменты времени (t) подставляют непосредственно в уравнение (14), (16) или (18), если заранее известен порядок реакции. Для применения этих уравнений, естественно, должна быть известна начальная концентрация (C_0). Обычно рассчитывается ряд значений константы для различных моментов времени, а затем из них - среднеарифметическое значение. Если значения константы систематично различаются для разных моментов времени, это может

свидетельствовать о том, что порядок реакции выбран неверно (аналитический вариант метода проб и ошибок для определения порядка реакции). Если по каким либо причинам величина C_0 не может быть измерена, для нахождения константы скорости может быть применен графический способ. Для этого строят график (рис. 2), по оси абсцисс которого откладывается время, а по оси ординат – некоторая функция концентрации $[F(C)]$. Последняя выбирается такой, чтобы для каждого порядка реакции с учетом уравнений (14), (16) или (18) была получена линейная зависимость вида: $F(C) = F(C_0) - k \cdot t$.

Для реакций нулевого порядка $F(C) = C$; для реакций первого порядка $F(C) = \ln C$; для реакций второго порядка $F(C) = -\frac{1}{C}$ и для реакций третьего порядка $F(C) = -\frac{1}{2C^2}$. Для всех этих случаев значение константы скорости будет равно производной с обратным знаком указанных функций по времени $[k = -\frac{dF(C)}{dt}]$, то есть тангенсу угла φ на рис.2. Если экстраполировать полученную на рис.2 зависимость на момент времени $t = 0$, то из графика можно получить неизвестное значение C_0 .

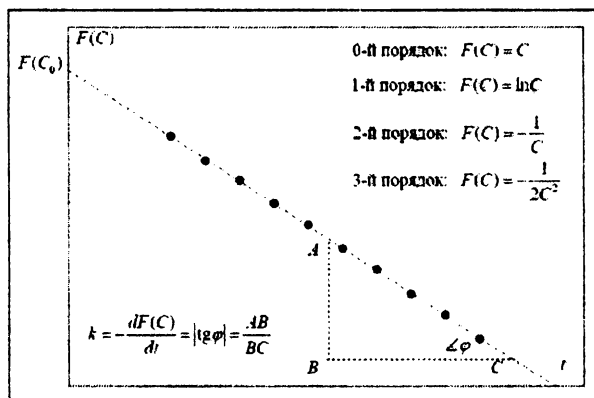


Рис. 2. Графический способ определения константы скорости и начальной концентрации.

1.4 Время полупревращения

Наряду с константой скорости для характеристики химической реакции иногда пользуются величиной времени полупревращения $t_{1/2}$, равной

промежутку времени, в течение которого прореагирует половина исходного количества вещества. Если исходная концентрация вещества равна C_0 , то связь времени полупревращения с константой скорости для реакций первого, второго и третьего порядков можно получить, подставив $\frac{C_0}{2}$ вместо C и $t_{1/2}$ вместо t в уравнения (14), (16) и (18), соответственно.

Получим:

$$\text{для реакции первого порядка} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (19)$$

$$\text{для реакции второго порядка} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0} \quad (20)$$

$$\text{для реакции третьего порядка} \quad t_{1/2} = \frac{3}{2 \cdot k \cdot C_0^2} \quad (21)$$

Можно показать, что в общем случае для реакции n -го порядка время полупревращения будет равно:

$$t_{1/2} = \frac{(2^{(n-1)} - 1)}{k \cdot (n-1) \cdot C_0^{(n-1)}} \quad (22)$$

Уравнение (22) не применяется для реакций 1-го порядка, для них используют уравнение (19).

Как видно, для реакций различных порядков время полупревращения по-разному зависит от концентрации и лишь для реакций первого порядка оно является константой, не зависящей от концентрации.

1.5 Методы определения порядка реакции

Исходные данные для определения порядка реакции обычно берутся из экспериментально определенных кинетических кривых. При этом во всех методах может быть определен либо временной порядок (одна кинетическая кривая), либо концентрационный (несколько кинетических кривых, а концентрации и скорости берутся только для нулевого момента времени).

Если в реакции участвует несколько исходных веществ, то, как правило, невозможно определить одновременно все частные порядки. Их значения определяются последовательно для каждого реагента. Для этого используется процедура, известная как «метод изолирования Оствальда». Суть ее состоит в том, что все реагенты кроме одного берутся в большом избытке. Тогда в ходе кинетического эксперимента концентрации этих веществ могут считаться примерно постоянными, и эффективный (или концентрационный) порядок по этим веществам будет равен нулю. В этом случае кинетическое уравнение

упрощается. Например, из уравнения (9) будет получено уравнение (10). Для определения величины α в уравнении (10) может быть применен один из трех следующих наиболее типичных методов.

1.5.1. Метод подстановки (метод проб и ошибок). Этот метод уже был описан ранее, он заключается в подстановке экспериментальных данных в уравнения (14), (16) и (18) для расчета константы скорости. Если порядок выбран правильно, то значения константы для различных моментов времени (или различных начальных концентраций при определении концентрационного порядка) должны быть приблизительно постоянны. В графической разновидности этого метода строятся графики в координатах $F(C) - t$ (см. рис. 2). Линейная зависимость на графике указывает на правильно выбранный порядок. Недостаток метода – трудоемкость, субъективность полученного вывода и неприменимость метода в случае дробного порядка.

1.5.2. Метод определения порядка по времени полупревращения (метод Раковского). Если прологарифмировать уравнение (22), то получим:

$$\lg t_{1/2} = \lg \frac{(2^{(n-1)} - 1)}{k \cdot (n-1)} - (n-1) \cdot \lg C_0 \quad (23)$$

Это уравнение представляет линейную зависимость в координатах $y = \lg t_{1/2}$; $x = \lg C_0$. Угловой коэффициент этой зависимости равен $(n-1)$, где n - искомый порядок реакции. Ограничения метода: 1) метод применим только при достаточно полном протекании реакции (то есть когда начальная концентрация реагента изменяется не менее чем в два раза); 2) уравнения (22) и (23), а значит и этот метод, неприменимы при $n=1$. Если n имеет дробное значение и численно близко к единице, метод может давать слишком большую погрешность.

1.5.3. Дифференциальный метод Вант-Гоффа. Если прологарифмировать уравнение $w = k \cdot C^n$, получим:

$$\lg w = \lg k + n \cdot \lg C \quad (24)$$

Построив график в координатах $\lg w - \lg C$, мы должны получить линейную зависимость, угловой коэффициент которой и равен порядку реакции. В отличие от двух предыдущих методов (относящихся к группе интегральных) в методе Вант-Гоффа для построения графика необходимы значения скорости при различных концентрациях. Скорость – это производная концентрации по времени. Эта величина может быть получена из кинетической кривой, как угловой коэффициент касательной в выбранной точке. Дифференциальный метод Вант-Гоффа привлекателен своей простотой и теоретически позволяет найти любое значение n . Однако необходимые

пары данных «скорость – концентрация» экспериментально значительно труднее получить, чем пары значений «концентрация – время».

1.6 Методы определения концентрации

Основой для определения порядков реакций, констант скорости и других кинетических параметров служит кинетическая кривая, то есть экспериментально полученная зависимость от времени концентрации какого-либо из реагентов или продуктов реакции. Методы определения концентраций реагирующих веществ в ходе реакции, применяемые в кинетике, можно разделить на две группы: химические и физико-химические. Последние основаны не на непосредственном определении количеств веществ, а на измерении меняющегося со временем физического свойства системы, связанного с концентрацией известным соотношением. Примером таких физических свойств могут быть коэффициент пропускания, коэффициент поглощения, электропроводность, угол поворота плоскости поляризации света и др.

При использовании физико-химических методов нет необходимости в отборе проб, а анализ можно проводить непрерывно в ходе реакции. Значения концентрации рассчитываются на основе известных соотношений, связывающих то или иное физико-химическое свойство с концентрацией вещества.

Особый случай составляют реакции первого порядка. Из уравнения (14) можно видеть, что в данном случае для определения необходимы не сами концентрации, а их отношение. Если некоторое физико-химическое свойство (например, оптическая плотность раствора, электропроводность, угол вращения плоскости поляризации и т.п.) пропорционально концентрации какого-либо из участвующих в реакции веществ, то в уравнение (14) можно вместо отношения концентраций подставлять отношение значений подходящего физико-химического свойства в соответствующие моменты времени.

При химических методах анализа измеряется изменение количества вещества в ходе реакции. При этом из реакционного сосуда периодически отбирают пробы. Реакцию быстро останавливают, например, путем резкого охлаждения, разбавления или перевода одного из реагентов в нереакционноспособное состояние.

Химические методы анализа просты, доступны, имеют достаточно высокую точность, но трудоемки.

1.7 Зависимость скорости реакции от температуры

Для характеристики зависимости скорости реакций от температуры (T) иногда используется эмпирический параметр – температурный коэффициент реакции (γ), показывающий, во сколько раз меняется скорость реакции при повышении температуры на 10 градусов.

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (25)$$

Для большинства реакций значение температурного коэффициента лежит в интервале от двух до четырех. Однако известны реакции со сложным механизмом, для которых величина температурного коэффициента меньше единицы. Для количественной оценки влияния температуры на скорость реакции величина γ применяется достаточно редко, поскольку даже для одной реакции в широком температурном интервале она не остается постоянной.

Более точно зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$k = A \cdot \exp(-E_a / RT) \text{ или } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (26)$$

где k - константа скорости реакции, A - эмпирическая постоянная, называемая предэкспоненциальным множителем и численно равная константе скорости при $T \rightarrow \infty$, E_a - эмпирическая постоянная, имеющая размерность энергии (энергия активации), T - термодинамическая температура, R - универсальная газовая постоянная.

Предэкспоненциальный множитель и энергию активации можно вычислить аналитическим путем, если известны значения константы скорости при двух температурах. В этом случае из уравнения (26) получим

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (27)$$

откуда

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (28)$$

и с учетом формулы (26)

$$\ln A = \ln k + \frac{E_a}{RT} \quad (29)$$

Меньшую ошибку в значении E_a получают при построении графической зависимости $\ln k$ от $\frac{1}{T}$ для ряда значений константы скорости, измеренных при различных температурах. В соответствии с уравнением (26) эта зависимость должна иметь линейный характер. Угловым коэффициентом зависимости равен $-\frac{E_a}{R}$, а свободный член = $\ln A$.

В общем случае для сложных химических реакций параметры уравнения Аррениуса (A и E_a) имеют формальный эмпирический характер. В отдельных случаях (например, для последовательных реакций с лимитирующей стадией) они могут быть отнесены к лимитирующей стадии реакции.

Для простых (элементарных) химических реакций физический смысл этих параметров становится понятным, например, из теории активных соударений (ТАС) или из теории активированного комплекса (ТАК).

Согласно теории активных соударений, константа скорости может быть представлена уравнением:

$$k = P \cdot Z_0 \cdot \exp(-E/RT), \quad (30)$$

где Z_0 - общее число двойных соударений в 1 см^3 в 1 секунду, P - стерический или вероятностный фактор, который учитывает геометрические конфигурации молекул в пространстве, E - минимальная энергия (в расчете на 1 моль), которой должны обладать реагирующие частицы, чтобы столкновение между ними привело к взаимодействию. Частицы, энергия которых больше или равна E , называются активными.

Согласно теории переходного состояния, константа скорости химической реакции, протекающей в растворах, описывается выражением:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right), \quad (31)$$

где k_B - постоянная Больцмана; h - постоянная Планка; ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger - соответственно энтропия и энтальпия активации (т.е. изменение термодинамических функций при образовании одного моля активированного комплекса).

С формальной точки зрения уравнение Аррениуса (26) позволяет дать удовлетворительное описание большого круга реакций в достаточно широком температурном интервале. Однако, благодаря развитию других кинетических методов исследования (флеш-фотолиз, импульсный радиолиз, струйные методики, реакции в ударных трубах), появились реальные возможности для существенного увеличения температурных интервалов измерений до сотен градусов.

Практическое использование этих методов в широком температурном диапазоне показало, что зависимость $\ln k$ от $\frac{1}{T}$ перестает быть линейной, т.е. параметры A и E_a зависят от температуры.

На феноменологическом уровне отклонения от классического уравнения Аррениуса наблюдаются для нескольких классов реакций по ряду причин, к которым относятся: изменение механизма реакции; квантовые эффекты (туннелирование, влияние внутренних степеней свободы); эффекты, обусловленные неравновесностью реакционной системы.

В связи с вышеизложенным, в современных кинетических исследованиях вместо уравнения (26) иногда используются модифицированные формы уравнения Аррениуса.

1.8 Влияние катализатора на скорость химической реакции

Катализатором называют вещество, которое не расходуется в реакции, но меняет ее скорость. Изменение скорости реакции под воздействием катализатора называется явлением катализа. Если катализатор составляет одну фазу с реагирующим веществом, говорят о гомогенном катализе. В случае гетерогенного катализа реакция протекает на границе фаз между катализатором и реагирующими веществами. С термодинамической точки зрения функция катализатора заключается в снижении энергии активации процесса. Поэтому катализатор в равной мере увеличивает скорость прямой и обратной реакции, а на положение равновесия (величину константы равновесия) не влияет.

Иногда используют термины «положительный катализ» (скорость реакции увеличивается) и «отрицательный катализ» (скорость уменьшается). Однако вследствие существенного различия механизмов этих двух явлений в настоящее время ИЮПАК рекомендует вместо последнего термина использовать термин «ингибирование». Ряд веществ может усиливать каталитическую активность (явление синергизма) либо, наоборот, уменьшает ее (каталитические яды). Ничтожно малые добавки катализатора могут вызвать значительные изменения скорости, причем действие катализатора примерно пропорционально его концентрации. Использование катализатора в ряде случаев позволяет повысить селективность суммарного процесса (специфичность катализа), особенно в ферментативных процессах, где каждый фермент катализирует строго одну реакцию, протекающую при комнатной температуре с высокой скоростью.

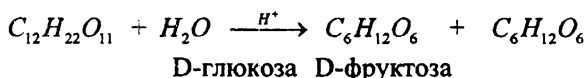
Различают следующие виды гомогенного катализа: 1) окислительно-восстановительный катализ. Здесь катализаторами являются ионы, способные к различной степени окисления, 2) катализ термического разложения. Этот процесс часто называют «каталазным», т.к. он является модельным для определения активности некоторых ферментов, в частности каталазы, 3) катализ комплексами переходных металлов, и 4) кислотно-основной катализ, который сводится к передаче протона или от молекулы катализатора (кислоты) к реагенту, или от реагента к молекуле катализатора (основанию). Кислотно-основной катализ делят на «специфический» и «общий». Наиболее важным является специфический катализ, который осуществляется ионами водорода и гидроксила. Он используется при гидролизе эфиров, инверсии сахаров, этерификации. Общий катализ осуществляется кислотами и основаниями.

С точки зрения кинетики гомогенного катализа, катализатор является одновременно и реагентом и продуктом реакции. Если в стехиометрическое уравнение реакции катализатор «не входит», то в кинетическое уравнение реакции концентрация катализатора может «входить». Так же как и по любому другому реагенту, правомерно определение порядка реакции по катализатору (естественно, концентрационного, поскольку временной порядок по катализатору должен быть равен нулю по определению катализатора).

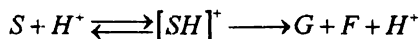
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1. Изучение скорости инверсии тростникового сахара

Сахароза (S) гидролизуеться с образованием D-глюкозы (G) и D-фруктозы (F)



Без катализаторов реакция практически не идет, но ускоряется при добавлении кислот (специфический катализ). Механизм катализа можно представить следующим образом:



Равновесие на первой стадии устанавливается очень быстро, а распад комплекса $[SH]^+$ на продукты является скоростьюопределяющим. Реакцию проводят в водных растворах с начальной концентрацией сахарозы $\approx 10\%$ (масс). Но из-за большой разницы молекулярных масс воды (18) и сахарозы (344) молярная концентрация сахарозы невелика. Изменение концентрации

воды в ходе опыта незначительно, им можно пренебречь. Реакция имеет первый порядок, как по сахарозе, так и по воде. Скорость реакции в этом случае может быть записана: $w = k' \cdot C_s$, где $k' = k \cdot C_{H_2O}$. Тогда константа скорости псевдопервого порядка k' может быть вычислена по уравнению (14).

В условиях специфического катализа k' будет зависеть от концентрации протонов:

$$k' = k'_H \cdot [H^+] \quad (32)$$

Сахароза и продукты ее гидролиза обладают асимметрическими атомами углерода и являются оптически активными. При прохождении линейно поляризованного света через растворы этих веществ происходит вращение плоскости поляризации.

Для растворов оптическое вращение (угол вращения плоскости поляризации) α прямо пропорционально толщине слоя раствора d и концентрации активного вещества C :

$$\alpha = [\alpha] \cdot d \cdot C, \quad (33)$$

где $[\alpha]$ - удельное вращение (т.е. вращение при $d = 1$ дм и $C = 1$ г/мл). Величина $[\alpha]$ зависит от температуры, длины волны поляризованного света и природы растворителя. При 20°C, длине волны $\lambda = 589.3$ нм (желтая линия D натриевого спектра) для водных растворов сахарозы $[\alpha]_D^{20} = 66.5^\circ$; для глюкозы $[\alpha]_D^{20} = 52.7^\circ$, для фруктозы $[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$. Т.к. фруктоза вращает сильно влево, то при анализе угол вращения уменьшается вплоть до отрицательных значений. По этой причине реакцию часто называют инверсией - переворачивание, перестановка. Для смеси оптически активных веществ угол вращения равен алгебраической сумме углов вращения для каждого оптически активного вещества.

Если обозначить α_0 - угол вращения в момент начала реакции, α_t - угол вращения в момент времени t , α_∞ - угол вращения в момент окончания реакции, то уравнение (14) может быть записано следующим образом:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (34)$$

Настоящая работа является примером использования физико-химического метода анализа - поляриметрии для изучения кинетики химических реакций. Измерение угла вращения плоскости поляризации света проводится с помощью поляриметра POLAX-2L (Atago, Япония).

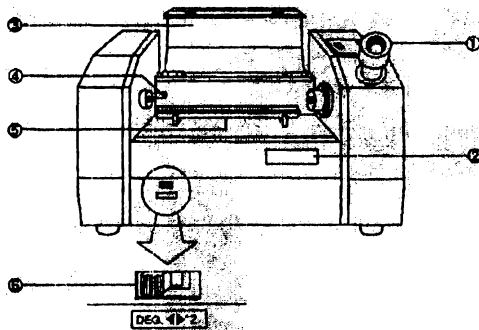


Рис. 3. Поляриметр POLAX-2L.

Названия и функции основных частей поляриметра:

- 1 - *Окуляр*. Служит для сравнения яркости прозрачных полукруглых световых полей. Если прозрачные полукруги не в фокусе, поверните верхнее кольцо окуляра, чтобы сфокусировать их.
- 2 - *Индикаторная панель*. Выводит значение измерения (угол вращения или значение в международной сахарной шкале) или температуру предметного столика при измерении.
- 3 - *Крышка камеры для проб*. Она защищает камеру от попадания нежелательного проходящего света. Обязательно закрывайте ее перед выполнением калибровки прибора или измерений.
- 4 - *Датчик температуры*. Измеряет температуру на предметном столике.
- 5 - *Предметный столик*. Для измерения пробы или установки прибора на нуль поместите трубку, содержащую жидкость, на него.
- 6 - *Переключатель индикации*. С его помощью можно переключать индикацию панели между двумя шкалами (DEG - угол вращения и °Z - международная сахарная шкала).

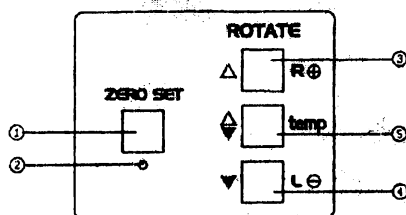


Рис. 4. Панель управления поляриметра.

Названия и функции кнопок:

- 1 - Кнопка ZERO SET обнуляет показания на индикаторной панели. **Не нажимайте на нее, за исключением тех случаев, когда вы устанавливаете прибор на ноль!**
- 2 - Лампа ZERO SET READY. Она горит в том случае, если прибор готов к установке на ноль.
- 3 - Кнопка ROTATE (R+) - правое вращение. При нажатии данной кнопки поле прозрачных полукругов, видимое через окуляр, медленно вращается против часовой стрелки, и значение на панели индикации возрастает.
- 4 - Кнопка ROTATE (R-) - левое вращение. При нажатии данной кнопки поле прозрачных полукругов медленно вращается по часовой стрелке, и значение на панели индикации уменьшается.
- 5 - Кнопка temp. При ее нажатии одновременно с любой из кнопок ROTATE вращение происходит быстрее, а значение на панели индикации также быстро возрастает или уменьшается. При нажатии и удерживании клавиши в течение 2-х секунд и более, на панели индикации выводится температура предметного столика.

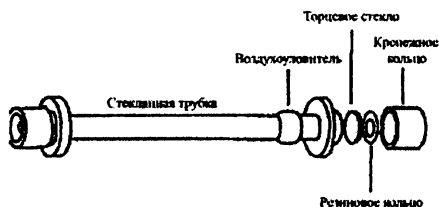


Рис. 5. Строение поляриметрической (обсервационной) трубки.

Наполнение поляриметрической трубки:

- Поверните одно из крепежных колец против часовой стрелки, чтобы снять их. Удалите резиновое кольцо и торцевое стекло.
- Держа поляриметрическую трубку вертикально, заполните ее пробой так, чтобы образовался круглый мениск. Осторожно надвиньте торцевое стекло сбоку на конец стеклянной трубки, срезая верхний слой жидкости. Если торцевое стекло плотно прилегает к стеклянной трубке, в ней не должно оставаться пузырьков воздуха.
- Поместите резиновое кольцо на торцевое стекло и затяните крепежное кольцо.
- Если в поляриметрической трубке остались пузырьки воздуха, соберите их в воздухоуловитель.

Если выключатель источника питания или любой другой выключатель на панели управления не используется 5 минут и более, то прозрачные полукруглые поля исчезают из поля зрения окуляра, т.к. источник света автоматически отключается в целях энергосбережения. Чтобы включить его снова, нажмите кнопку temp.

Методика установки на ноль (калибровка).

Поместите поляриметрическую трубку, наполненную дистиллированной водой на середину предметного столика. Убедитесь, что горит лампа ZERO SET READY. Посмотрите в окуляр. При установке на ноль линия, разделяющая прозрачные полукруги, должна быть вертикальна. Если это так, а лампа ZERO SET READY не горит, то положение поля зрения неправильно (перевернуто). В этом случае нажмите и удерживайте одновременно кнопки temp и ROTATE (левую или правую) до тех пор, пока лампа не загорится. Затем уравняйте яркость левого и правого полукруглых прозрачных полей. Нажмите кнопку ZERO SET. На индикаторной панели должен высветиться «0.00».

Перед выполнением измерений убедитесь, что переключатель индикации находится в положении DEG (угол вращения). Поместите поляриметрическую трубку, наполненную пробой, на середину предметного столика. Посмотрите в окуляр. Яркость прозрачных полукруглых полей будет различаться. Удерживайте одновременно кнопки temp и ROTATE (R+ или R-), пока правое и левое поле не сравняются по яркости. Если разница в яркости мала, повторяйте кратковременное нажатие кнопок ROTATE (R+) или ROTATE (R-). На панели индикации высветится значение угла вращения.

Порядок выполнения работы

Приготовить 20% раствор тростникового сахара. Для этого взвесить на технических весах 20 г сахара, поместить его в 100 мл мерную колбу, довести объем дистиллированной водой до метки. Если раствор мутный, то его необходимо отфильтровать. Затем с помощью пипетки или мерного цилиндра в колбе на 50 мл смешать раствор сахара и HCl в соотношении, заданном преподавателем. Время смешения отмечается как время начала реакции. Смесь тщательно перемешать, залить в поляриметрическую трубку и поместить в поляриметр. Оставшееся количество реакционной смеси поместить в термостат (40-60 °C) для определения α_w .

Периодичность замеров угла вращения зависит от концентрации кислоты. Так при концентрации HCl 0.2M рекомендуется делать три замера с интервалом в 3 мин, два-три измерения с интервалом 10 мин и т.д. Всего необходимо сделать 12-15 замеров, при этом записать показание прибора и

соответствующее ему время по часам.

После всех измерений следует определить угол вращения, соответствующий концу реакции. Для этого оттермостатированную реакционную смесь охладить до комнатной температуры, налить в трубку и произвести измерение α_∞ .

Построить график зависимости $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ от t .

Величину α_0 следует определить графическим путем, экстраполируя прямую зависимость $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ от t на ось ординат. Пусть в момент времени $t = 0$ прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный b . Тогда $b = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, взятый с обратным знаком, равен константе скорости реакции k' .

Результаты опытов и расчетов оформить в виде таблицы 1, предваряя ее следующими данными.

Температура опыта.....°С
 Концентрация сахарозы.....%
 Катализатор, начальная концентрация..моль/литр
 Объем раствора катализатора.....мл
 Концентрация катализатора.....моль/литр
 Вращение конечное α_∞
 Логарифм разности конечного
 и начального вращения $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$

Таблица 1. Изменение угла вращения во времени и константа скорости реакции инверсии сахара.

№	t , мин	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	k' , мин ⁻¹

$\bar{k} =$

k' (найденная графически) =

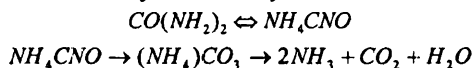
В выводах сравнить величины k , полученные графическим и аналитическим способами.

Работа 2. Изучение кинетики реакции разложения мочевины в водных растворах методом измерения электропроводности

В данной работе одним из электрохимических методов следует изучить кинетику реакции разложения мочевины в водных растворах, аналитически и

графически определить среднюю константу скорости и энергию активации реакции.

Известно, что мочевина в водных растворах при температуре 50°C и выше разлагается. Первым этапом разложения является ее изомеризация – превращение в цианит аммония с последующим переходом из цианита в карбонат и далее – в аммиак и углекислоту:



Реакция превращения цианита в карбонат протекает практически необратимо и по мономолекулярному механизму. В результате образования карбоната электропроводность раствора со временем растёт. Это позволяет измерять скорость реакции, поскольку приращение электропроводности можно считать пропорциональным концентрации конечного продукта.

Как уже указывалось, исследуемая реакция является реакцией первого порядка, поэтому расчет константы скорости реакции ведется по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - x} \quad (35)$$

где C_0 – начальная концентрация мочевины; x – концентрация мочевины, прореагировавшей к данному моменту времени; $(C_0 - x)$ – концентрация мочевины, не прореагировавшей к данному моменту времени; t – время данного замера от начала реакции.

Принимаем, что увеличение электропроводности во времени пропорционально количеству образовавшегося карбоната или количеству прореагировавшей мочевины.

Обозначим: L_0 – электропроводность раствора в момент начала реакции; L_t – электропроводность в данный момент времени t ; L_∞ – электропроводность, соответствующая последнему измерению, когда процесс разложения мочевины полностью закончен.

Тогда, $C_0 = \text{const}(L_\infty - L_0)$,

$$(C_0 - x) = \text{const}(L_\infty - L_0) - \text{const}(L_t - L_0).$$

Таким образом, расчеты можно проводить по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(L_\infty - L_0)}{(L_\infty - L_t)} \quad (36)$$

За величину L_0 принимают первое измеренное значение электропроводности.

Вычислив константу скорости реакции для каждого момента времени, определяют ее среднее значение и сравнивают с величиной k , полученной

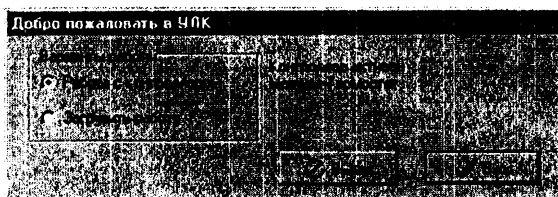
графическим путем по тангенсу угла наклона прямой к оси t на графике $\ln(L_\infty - L_t)$ от t .

По двум константам скорости, при двух температурах, рассчитывают величину энергии активации для данной реакции.

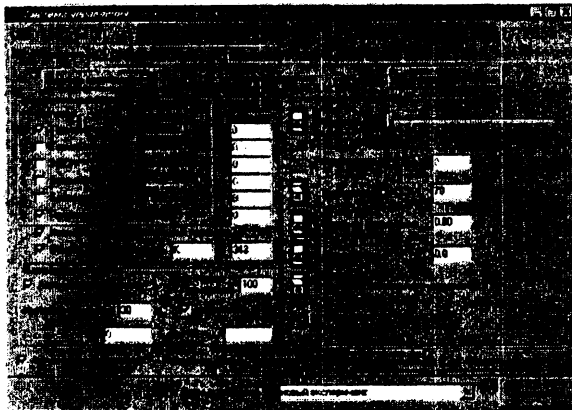
$$E_a = \frac{\ln\left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}\right) \cdot RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \quad (37)$$

Порядок выполнения работы

1. Наполнить термостат дистиллированной водой (примерно 100 мл), и установить в него стаканчик с 100 мл дистиллированной воды и магнитной мешалкой (уровень воды в термостате должен быть выше уровня рабочего раствора в стаканчике). Закрыть термостат крышкой.
2. Установить электроды для измерения электропроводности и термодатчик в соответствующие отверстия в крышке. Подсоединить электроды с помощью универсального кабеля к разъемам «I,R», а термодатчик к разъему «I». Оставшиеся отверстия в крышке закрыть пробками.
3. Включить контроллер, компьютер и запустить программу управления УЛК «Химия» - elsms2.exe.
4. В появившемся окне «Добро пожаловать в УЛК» необходимо выбрать вариант «Работа с контроллером» и нажать кнопку «Вход».



5. Для того чтобы в ходе работы проводить измерения температуры и электропроводности в окне «Управление» в группе элементов «Измерительные каналы» нужно поставить галочки напротив датчиков I и при этом в столбце «Текущее значение» появятся текущие значения температуры (t , $^{\circ}\text{C}$) и электропроводности (L , мСм).



6. Далее необходимо установить следующие «*Параметры измерения*»: число измерений – 20, интервал измерений – 180 секунд, включить автоматический режим и усреднение.
7. Для быстрого термостатирования ячейки необходимо обеспечить в ней интенсивное перемешивание. Для этого в группе элементов «*Исполнительные устройства*» установить скорость перемешивания 3 и нажатием на кнопку включить мешалку.
8. Включить «*Термостат*» и установить требуемую температуру.
9. Т.к. в данном эксперименте измеряется электропроводность, то необходимо включить «*Источник переменного напряжения*».
10. Когда температура ячейки установится, нужно растворить навеску мочевины (1 г) и одновременно включить секундомер. Через 1 минуту отключить мешалку и нажать кнопку «*Измерение*». С этого момента начинается отсчет времени опыта.
11. В окне «*Обмен данными с контроллером*» будет отображаться кривая изменения измеряемого параметра. Для выбора нужной зависимости необходимо выбрать соответствующий канал.
12. Измерения заканчиваются путем нажатия кнопки «*Стоп*». После этого экспериментальные данные передаются в программу.
13. Чтобы сохранить данные нужно перейти в окно «*Результат*» и нажать на значок «*Добавить график*». В специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах. Необходимо выбрать для оси *X* «*Время*», а для оси *Y* – «*Проводимость*» и нажать кнопку «*Принять*». Далее нажать на значок «*Дискета*», который расположен в правой части окна над таблицей с экспериментальными данными, и сохранить в соответствующую папку.

14. Чтобы довести реакцию до конца и определить значение L_∞ , температуру в термостате необходимо поднять до 95°C и выдержать раствор в течение 1 часа. Затем охладить раствор до первоначальной температуры и определить L_∞ .

Экспериментальные и расчетные данные оформить в виде таблицы 2, предваряя ее следующими данными.

Температура опыта $^\circ\text{C}$
 Концентрация раствора мочевины моль·л⁻¹

Таблица 2. Измерение электропроводности во времени и расчет константы скорости разложения мочевины в водном растворе.

№	t , мин	L_t , мСм	$L_\infty - L_t$	$\ln(L_\infty - L_t)$	k , мин ⁻¹

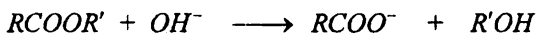
$\bar{k} =$

k' (найденная графически)=

В выводах сравнить величины k , полученные графическим и аналитическим способами.

Работа 3. Изучение скорости омыления сложных эфиров щелочью

Реакция омыления сложных эфиров протекает в соответствии с уравнением:



и характеризуется первым порядком по сложному эфиру и первым порядком по щелочи.

Введем следующие обозначения: C_A - начальная концентрация сложного эфира; C_B - начальная концентрация щелочи; C_X - уменьшение концентрации сложного эфира и щелочи к моменту времени t . В этом случае кинетическое уравнение принимает вид:

$$\frac{dC_X}{dt} = k \cdot (C_A - C_X) \cdot (C_B - C_X)$$

После интегрирования этого уравнения константу скорости реакции можно выразить следующим образом:

$$k = \frac{1}{t \cdot (C_B - C_A)} \cdot \ln \frac{C_A \cdot (C_B - C_X)}{C_B \cdot (C_A - C_X)} \quad (38)$$

Уравнение (38) неприменимо, если начальные концентрации щелочи и сложного эфира равны. В этом случае (если $C_A = C_B$) для расчета константы скорости следует применять уравнение:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_X}{C_A \cdot (C_A - C_X)} \quad (39)$$

В настоящей работе реакция омыления проводится при избытке щелочи и расчет константы производится на основе уравнения (38). Контроль за протеканием реакции осуществляется измерением концентрации щелочи в различные моменты времени с помощью периодического отбора проб. Концентрация щелочи в пробе измеряется методом обратного титрования. При этом отобранная проба в определенный момент времени переносится в колбу с точно известным избыточным количеством кислоты. Поскольку участвующая в реакции щелочь мгновенно нейтрализуется кислотой, реакция в пробе «останавливается». В дальнейшем избыточное количество кислоты титруется раствором щелочи известной концентрации на титраторе «TitroLine easy» (рис. 6).

Пусть C_t - текущая концентрация щелочи в реакционной смеси в некоторый момент времени t . Она может быть найдена по уравнению:

$$C_t = \frac{C_K V_K - C_{щ} V_t}{V}, \quad (40)$$

где V - объем пробы; V_K и C_K - объем и концентрация кислоты, в которую была перенесена проба; V_t и $C_{щ}$ - объем и концентрация щелочи, которой впоследствии титруется избыток кислоты. Из всех значений в правой части уравнения (40) только объем щелочи V_t зависит от времени отбора пробы. Остальные величины остаются постоянными. По уравнению (40) определяются также концентрация щелочи в реакционной смеси в нулевой момент времени (C_0) и концентрация щелочи при полном завершении реакции (C_∞). Для их определения должны быть измерены объемы щелочи, пошедшей на титрование избытка кислоты для пробы, отобранной в нулевой момент времени (V_0) и когда реакция полностью завершилась (V_∞). Параметры, входящие в уравнение (38), могут быть выражены через начальную, текущую и конечную концентрацию щелочи в реакционной смеси:

$$\left. \begin{aligned} C_A &= C_0 - C_\infty \\ C_B &= C_0 \\ C_X &= C_0 - C_t \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Объединив уравнения (38), (40) и (41), получаем уравнение (42) для расчета константы скорости:

$$k = \frac{V}{t \cdot (C_K V_K - C_{щ} V_\infty)} \cdot \ln \frac{(V_\infty - V_0) \cdot (C_K V_K - C_{щ} V_t)}{(V_\infty - V_t) \cdot (C_K V_K - C_{щ} V_0)} \quad (42)$$



Рис. 6. Внешний вид титратора.

1 – бутылка для титровального раствора, 2 – всасывающий шланг и блок прокачки, 3 – бюретка, 4 – индикаторный электрод, 5 – стаканчик для пробы, 6 – мешалка, 7 – ручной кнопочный переключатель.

Порядок выполнения работы

Перед работой на титраторе в бутылку для титровального раствора залить 200 мл 0,025 М NaOH. Для удаления пузырьков газа необходимо прокачать систему, для этого нажать кнопку F1 (примерно 3 секунды), для активации функции «промывание».

В колбы на 250 мл налить по 100 мл водного раствора этилового эфира уксусной кислоты (0,015 моль/л) и раствора NaOH ($C_{щ}=0,025$ моль/л). Затем раствор щелочи быстро влить в раствор эфира. Смесь взболтать и сразу отобрать пипеткой первую пробу объемом 20 мл. **Все отбираемые пробы сразу же переносят в заранее приготовленные колбы, в каждую из которых предварительно было налито 20 мл соляной кислоты с точно известной концентрацией ($C_K = 0.025$ моль/л).** Время отбора первой пробы отметить как время начало реакции.

После этих операций в ячейку залить первую пробу реакционной смеси, опустить электроды и бюретку, включить мешалку и нажать кнопку START. Начинается режим «автоматическое титрование», который заканчивается при $pH=7$. На экране дисплея будет указано количество NaOH в мл, которое ушло на титрование данной пробы. После этого сполоснуть ячейку, мешалку и электроды дистиллированной водой и приступить к титрованию следующей пробы.

Объем щелочи, пошедший на титрование избытка кислоты при отборе первой пробы, есть V_0 .

Отбор следующих проб рекомендуется производить через 5, 10, 15, 25, 40 и 60 минут от начала реакции.

Поскольку щелочь в пробе нейтрализуется кислотой, то титрование может быть проведено в наиболее удобное время.

Колбу с оставшейся реакционной смесью поместить в термостат ($40\text{ }^\circ\text{C}$) на 30 минут. После охлаждения реакционной смеси взять последнюю пробу для определения V_∞ .

Экспериментальные и расчетные данные оформить в виде таблицы 3, предваряя ее следующими данными.

Температура опыта..... $^\circ\text{C}$

Реакционная смесь:

Объем раствора этилацетата.....мл

Концентрация раствора этилацетата.....моль/л

Объем раствора щелочи.....мл

Концентрация раствора щелочи.....моль/л

Титрование:

Объем раствора кислоты V_Kмл

Концентрация раствора кислоты C_Kмоль/л

Концентрация раствора щелочи для титрования $C_{щ}$моль/л

Объем раствора щелочи, пошедшей на титрование:

в начале реакции V_0мл

по окончанию реакции V_∞мл

Таблица 3. Результаты титрования и расчеты константы скорости реакции омыления этилового эфира уксусной кислоты.

№	t , мин	V_t	$V_\infty - V_t$	k , л·мин ⁻¹ моль ⁻¹

$\bar{k} =$

Работа 4. Изучение кинетики реакции омыления уксусноэтилового эфира щелочью методом потенциометрии

Реакция окисления уксусноэтилового эфира протекает по уравнению
$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

Данная реакция практически необратима, протекает с заметной скоростью и является реакцией второго порядка. В общем случае выражение для скорости этой реакции можно записать

$$W = -\frac{dC_{\text{эф}}}{dt} = kC_{\text{эф}}C_{\text{щ}} \quad (43)$$

Для определения частного порядка реакции по гидроксид-иону и константы скорости применяется "метод избытка реагента". При избытке эфира уравнение для константы скорости будет иметь вид

$$W = -\frac{dC_{\text{эф}}}{dt} = k_1C_{\text{эф}}, \quad (44)$$

где $k_1 = kC_{\text{щ}}$, и кинетика этой реакции будет подчиняться кинетике реакции первого порядка, а выражение для константы скорости будет

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{\text{эф}}^0}{C_{\text{эф}}} \quad (45)$$

В данной работе концентрация щелочи определяется методом потенциометрии. В качестве индикаторного используется стеклянный электрод. Потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода:

$$E_{\text{см}} = E_{\text{см}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (46)$$

Активность ионов водорода связана с активностью гидроксид-ионов

$$K = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} \quad (47)$$

где K - ионное произведение воды, величина постоянная при заданной температуре. Из уравнения (47) находим концентрацию ионов водорода и подставляем в (46):

$$E_{\text{см}} = E_{\text{см}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} = E_{\text{см}}^{01} - b \ln a_{\text{OH}^-}, \quad (48)$$

$$\text{где } E_{\text{см}}^{01} = E_{\text{см}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K; \quad b = \frac{RT}{F}$$

Таким образом, мы установили, что потенциал стеклянного электрода линейно зависит от концентрации гидроксид-ионов.

Составим гальваническую цепь из стеклянного электрода и электрода сравнения, погруженных в исследуемый раствор. В работе в качестве электрода сравнения используется насыщенный хлоридсеребряный электрод (ХСЭ). Измеряемая ЭДС такой цепи будет равна

$$E_{изм} = E_{см} - E_{ХСЭ} = E_{см}^{01} - b \ln a_{OH^-} - E_{ХСЭ} \quad (49)$$

Из этого уравнения находим концентрацию гидроксид-ионов

$$\ln a_{OH^-} = \frac{(E_{см}^{01} - E_{ХСЭ}) - E_{изм}}{b} = \frac{E_{const} - E_{изм}}{b} \quad (50)$$

и подставляем в уравнение (1)

$$k_1 = \frac{1}{t} (\ln C_{щ}^0 - \ln C_{щ}^t) = \frac{1}{t} \left(\frac{E_{const} - E_{изм}^0}{b} - \frac{E_{const} - E_{изм}^t}{b} \right) = \frac{1}{t} \cdot \frac{E_{изм}^t - E_{изм}^0}{b} \quad (51),$$

где $E_{изм}^t$ - разность потенциалов в момент времени t от начала опыта, а $E_{изм}^0$ - в начальный момент времени.

Константу скорости реакции вычисляем по уравнению

$$k = \frac{k_1}{C_{эф}} \quad (52)$$

Для определения k_1 графическим методом уравнение (51) запишем в виде

$$E_{изм}^t = E_{изм}^0 - k_1 t b \quad (53)$$

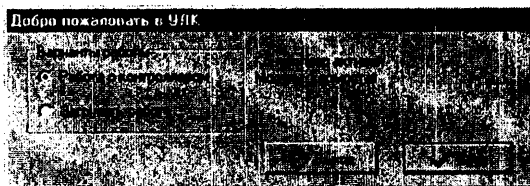
Т.е. по тангенсу угла наклона прямой в координатах $E_{изм}^t - t$ можно оценить k_1 , а затем по уравнению (52) найти константу скорости реакции. Зная константы скорости при двух температурах T_1 и T_2 можно вычислить энергию активации E_a по уравнению

$$E_a = \frac{\ln \left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right) \cdot RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \quad (54)$$

Порядок выполнения работы

1. Налить в термостат 100 мл дистиллированной воды. Установить в него стаканчик с 50 мл раствора $NaOH$ ($C=0.01$ моль/л) и магнитной мешалкой. Закрывать термостат крышкой.
2. Установить стеклянный, хлоридсеребряный электроды и термодатчик в соответствующие отверстия в крышке. Подсоединить электроды с помощью универсального кабеля к разъемам «3» и «1», а термодатчик к разъему «I». Оставшееся отверстие в крышке закрыть пробкой.

3. Включить контроллер, компьютер и запустить программу управления УЛК «Химия» - elsms2.exe.
4. В появившемся окне «Добро пожаловать в УЛК» необходимо выбрать вариант «Работа с контроллером» и нажать кнопку «Вход».



5. Для того чтобы в ходе работы проводить измерения температуры и ЭДС в окне «Управление» в группе элементов «Измерительные каналы» нужно поставить галочки напротив датчиков 1 и 3. При этом в столбце «Текущее значение» появятся текущие значения температуры (t , $^{\circ}\text{C}$) и ЭДС (E , В) составленного гальванического элемента.



6. Далее необходимо установить следующие «Параметры измерения»: число измерений (10), интервал измерений (60 секунд), включить автоматический режим и усреднение.
7. Для быстрого термостатирования ячейки необходимо обеспечить в ней интенсивное перемешивание. Для этого в группе элементов «Исполнительные устройства» установить скорость перемешивания (3) и нажатием на кнопку включить мешалку.

8. Когда температура ячейки установится необходимо отобрать пипеткой предварительно рассчитанный объем эфира (его концентрация в растворе должна составлять 0.1 моль/л), влить его в ячейку и одновременно включить секундомер. Через 20 секунд отключить мешалку и нажать кнопку «Измерение». С этого момента начинается отсчет времени опыта.
9. В окне «Обмен данными с контроллером» будет отображаться кривая изменения измеряемого параметра. Для выбора нужной зависимости необходимо выбрать соответствующий канал.
10. Измерения заканчиваются путем нажатия кнопки «Стоп». После этого экспериментальные данные передаются в программу.
11. Чтобы сохранить данные нужно перейти в окно «Результат» и нажать на значок «Добавить график». В специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах. Необходимо выбрать для оси X «Время», а для оси Y – «ЭДС» и нажать кнопку «Принять». Далее нажать на значок «Дискета», который расположен в правой части окна над таблицей с экспериментальными данными, и сохранить в соответствующую папку.
12. Для проведения опыта при другой температуре ($t_2 = t_1 + 10 \text{ }^\circ\text{C}$) необходимо перейти в окно «Управление» и нажать кнопку «Текущее состояние». В пункте «Исполнительные устройства» включить «Термостат» и установить требуемую температуру. Далее действовать согласно вышеприведенной инструкции.

Экспериментальные и расчетные данные оформить в виде таблицы 4, предваряя ее следующими данными.

Реакционная смесь:

концентрация раствора щелочи	моль·л ⁻¹
концентрация раствора эфира	моль·л ⁻¹

Таблица 4. Измерение ЭДС во времени и расчет константы скорости омыления сложного эфира.

№	t, мин	$t_1 = \text{ }^\circ\text{C}$		$t_2 = \text{ }^\circ\text{C}$	
		$E'_{\text{изм}}, \text{ В}$	$k, \text{ мин}^{-1}$	$E'_{\text{изм}}, \text{ В}$	$k, \text{ мин}^{-1}$

$\bar{k} =$

Определить константы скорости реакции графическим методом по тангенсам углов наклона прямых на графиках $E'_{\text{изм}} - t$.

Вычислить энергию активации реакции.

Работа 5. Определение константы скорости реакции окисления йодоводородной кислоты пероксидом водорода

Окисление йодоводородной кислоты протекает по уравнению:



При большом избытке H_2O_2 реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка. В этом случае константу скорости реакции можно рассчитать по уравнению (14).

Электропроводность исходной смеси HI и H_2O_2 обусловлена наличием сильного электролита - HI . По мере протекания реакции электропроводность будет уменьшаться пропорционально концентрации электролита в растворе. Коэффициент пропорциональности между удельной электропроводностью и концентрацией электролита при подстановке в уравнение (14) сокращается, поэтому для расчета константы скорости можно использовать уравнение:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\chi_0}{\chi_t}, \quad (55)$$

где χ_0 - электропроводность раствора в начальный момент времени, а χ_t - электропроводность раствора в момент времени t .

Порядок выполнения работы

Измерения электропроводности проводятся с помощью кондуктометра Conductivity Meter EC 215. Перед работой включить прибор в сеть и прогреть 5 минут. Выбрать шкалу измерения «1999 μ S».

В колбу отобрать пипеткой 0.1 мл 57% раствора йодоводородной кислоты, разбавить водой до 50 мл и затем 15 мл получившегося раствора влить в сосуд для измерения электропроводности.

В мерный цилиндр отобрать пипеткой 0.1 мл 30% раствора перекиси водорода и разбавить водой до 15 мл. Добавить раствор перекиси водорода к раствору йодоводородной кислоты и тщательно перемешать. Опустить в смесь электроды. Время смешения принять за начало отсчета. Первое значение электропроводности измерить через 1 минуту. Дальнейшие измерения проводить каждую минуту. Через 40 минут после начала опыта измерения можно прекратить, так как изменение величины электропроводности будет уже незначительным.

По полученным данным построить график в координатах $\ln \chi_t - t$, определить графическим путем величину $\ln \chi_0$. Константу скорости реакции

определить расчетным путем (уравнение (55)) и графическим методом. Экспериментально измеренные и расчетные данные занести в таблицу 5, предварив ее следующими данными:

Температура опыта..... °C
 Концентрация H₂O₂ в реакционной смеси, моль л⁻¹
 Логарифм удельной электропроводности в начале реакции.....

Таблица 5. Изменение удельной электропроводности во времени и расчет константы скорости реакции окисления йодо-водородной кислоты

№	t, мин	χ_t	$\ln \chi_t$	k, мин ⁻¹

$\bar{k} =$

В выводах сравнить величины k, полученные графическим и аналитическим способами.

Работа 6. Фотометрическое изучение скорости разложения комплексного иона триоксалата марганца

Химические реакции, в результате которых происходит изменение цвета, могут быть изучены фотометрическим методом. Одним из примеров таких реакций может служить распад комплексного иона триоксалата марганца, окрашенного в коричневый цвет, до смеси продуктов, которые бесцветны.



Изучаемая реакция является реакцией первого порядка. Константа скорости реакции может быть вычислена по уравнению (14), которое легко преобразовать к виду:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{D_0}{D_t}, \quad (56)$$

где D₀ и D_t - оптические плотности раствора в начальный момент времени и в момент времени t. Оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации комплексного иона триоксалата марганца.

С помощью спектрофотометра ПЭ-5400ВИ измеряют процент пропускания света - N, из которого может быть рассчитан коэффициент пропускания - τ (57) и оптическая плотность раствора D (58):

$$\tau = \frac{N}{100} \quad (57)$$

$$D = -\lg \tau \quad (58)$$

Порядок выполнения работы

Убедитесь в том, что в кюветном отделении спектрофотометра на пути светового пучка ничего не установлено, и крышка кюветного отделения закрыта. Включите спектрофотометр с помощью сетевого выключателя, расположенного на задней панели прибора. Раздастся звуковой сигнал и на дисплее начинает отображаться ход процедуры самодиагностики. По ее завершении начинается прогрев прибора, который длится 20 минут.

В кюветное отделение поместить кювету с дистиллированной водой и нажать кнопку «Ноль». На дисплее должно высветиться значение «100».

Реакционная смесь готовится в следующей последовательности: в фарфоровый стакан емкостью 20 мл налить 1 мл 0.1М раствора $MnSO_4$, 7 мл 0.1М раствора $H_2C_2O_4$ и 2 мл 0.01М раствора $KMnO_4$. Одновременно с добавлением последнего раствора включают секундомер.

Полученной реакционной смесью заполнить кювету и поместить в кюветное отделение прибора. Сменить кювету с водой на такую же кювету с реакционной смесью и снимать показания прибора во времени N_i .

Измерения рекомендуется производить через 1, 2, 4, 6, 10 минут от начала реакции и прекращать при N_i более 90.

После окончания измерений строится график зависимости $\ln D_t - t$. По этому графику следует определить константу скорости реакции (графическим способом) а также, экстраполировав полученную линейную зависимость на ось ординат, - значение $\ln D_0$.

Кроме того, экспериментально измеренные и расчетные данные следует занести в таблицу 6, предварив ее следующими данными.

Температура опыта.....°C

Логарифм оптической плотности в начале реакции.....

Таблица 6. Изменение коэффициента пропускания во времени и расчет константы скорости реакции разложения триоксалата марганца

№	t , мин	N_i	τ_i	$D_t = -\lg \tau_i$	$\ln D_t$	k , мин ⁻¹

$\bar{k} =$

В выводах сравнить величины k , полученные графическим и аналитическим способами (уравнение (56)).

Литература

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии: в 2 томах. М.: Химия, 1969.
2. Горбачев С.В. и др. Практикум по физической химии. М.: Высшая школа, 1974.
3. Воробьев Н.К. и др. Практикум по физической химии. М.: Химия, 1975.
4. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Академия, 2003.
5. Химическая энциклопедия / под ред. И.Л.Кнунянца: В 5 томах. М.: Советская энциклопедия, 1990.

Содержание

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.....	3
1.1 Скорость химической реакции	3
1.2 Зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ	
1.3 Расчет константы скорости для необратимых реакций.....	7
1.4 Время полупревращения.....	9
1.5 Методы определения порядка реакции.....	10
1.6 Методы определения концентрации.....	12
1.7 Зависимость скорости реакции от температуры.....	13
1.8 Влияние катализатора на скорость химической реакции.....	15
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	16
Работа 1. Изучение скорости инверсии тростникового сахара.....	16
Работа 2. Изучение кинетики реакции разложения мочевины в водных растворах методом измерения электропроводности.....	21
Работа 3. Изучение скорости омыления сложных эфиров щелочью.....	25
Работа 4. Изучение кинетики реакции омыления уксусноэтилового эфира щелочью методом потенциометрии.....	29
Работа 5. Определение константы скорости реакции окисления йодоводородной кислоты пероксидом водорода.....	33
Работа 6. Фотометрическое изучение скорости разложения комплексного иона триоксалата марганца.....	34
Литература.....	36

Отпечатано в полном соответствии с предоставленным оригинал-макетом

Подписано в печать 22.02.2012.
Форм. 60 x 84 1/16. Гарнитура «Таймс». Печать ризографическая.
Печ.л. 2,25. Тираж 100. Заказ 66.

Лаборатория оперативной полиграфии Издательства КФУ
420045, Казань, Кр.Позиция, 2а
Тел. 233-72-12