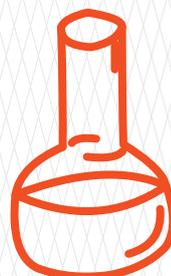
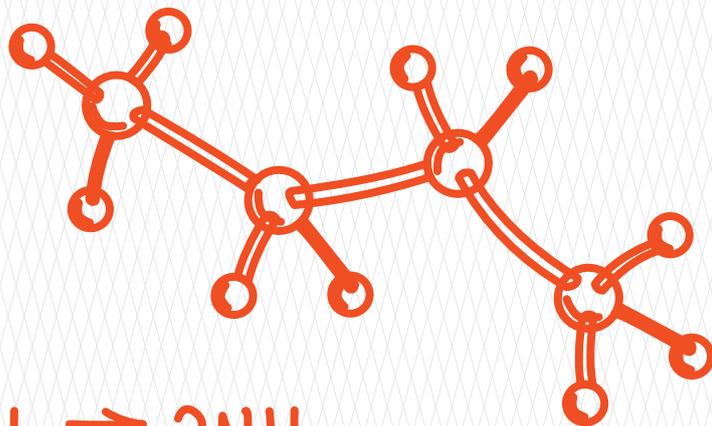
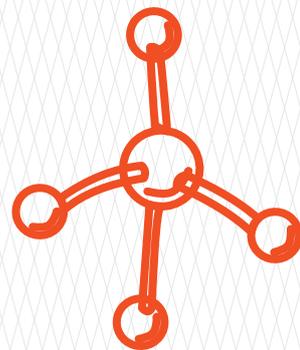
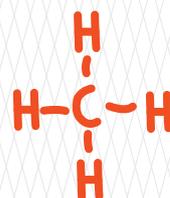
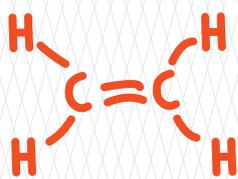




ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

КИНЕТИКА

методические указания



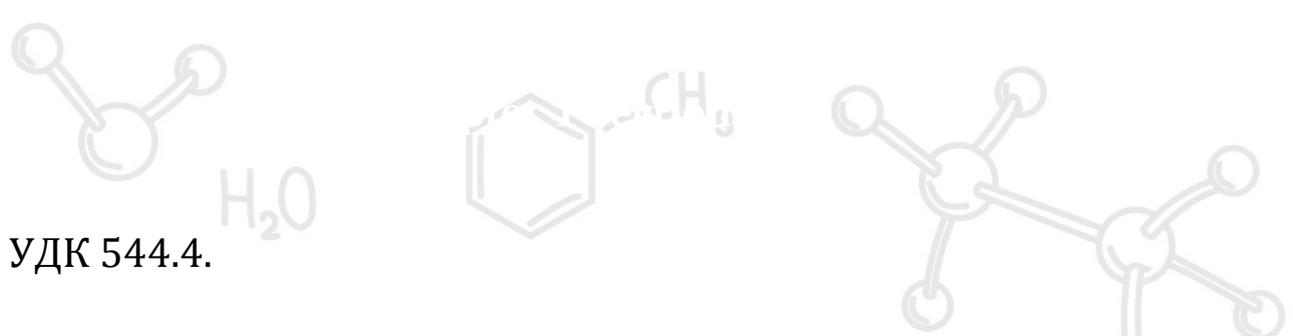
npounitech.ru





«Плоды моих трудов — прежде всего в научной известности, составляющей гордость — не одну мою личную, но и общую русскую. Лучшее время жизни и её главную силу взяло преподавательство. Из тысяч моих учеников много теперь повсюду видных деятелей, профессоров, администраторов, и, встречая их, всегда слышал, что доброе в них семя полагал, а не простую отбывал повинность. Третья служба моя Родине наименее видна, хотя заботила меня с юных лет по сих пор. Это служба по мере сил и возможности на пользу роста русской промышленности».

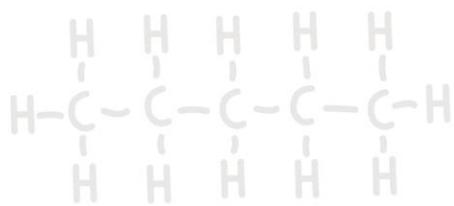
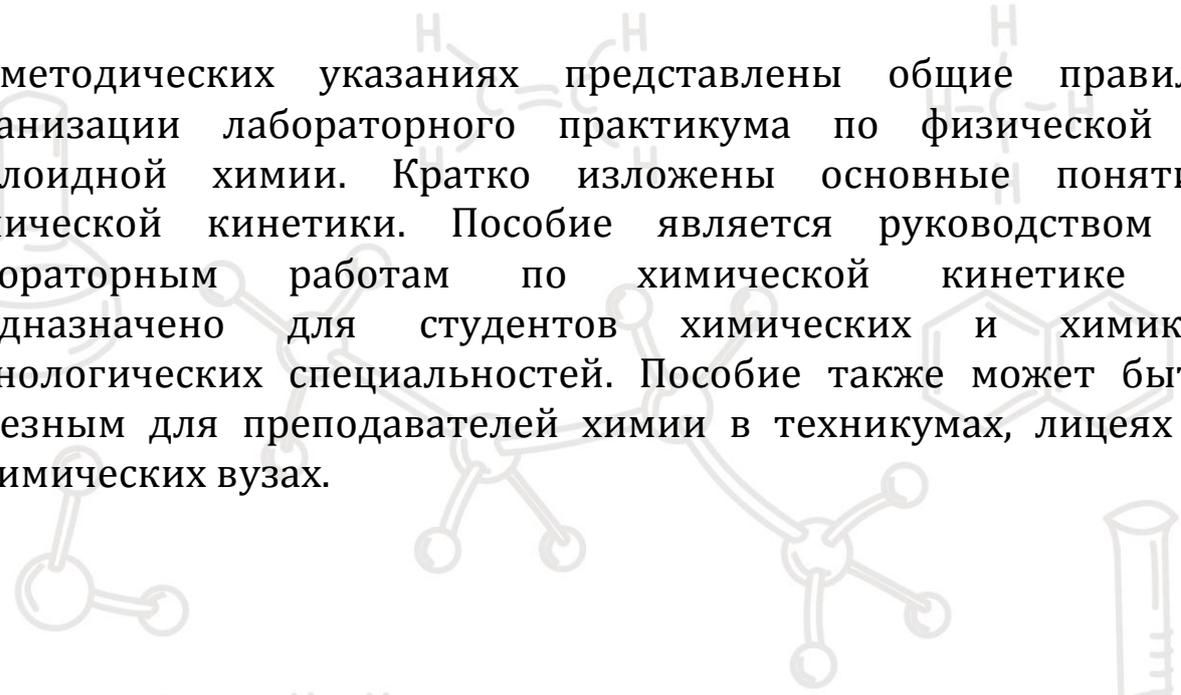
Д.И. Менделеев



УДК 544.4.

Лабораторный практикум «КИНЕТИКА». Методические указания.
А.Г. Кагиров, А.М.Фолин. Томск: изд. 2-е исправленное, 2024. 85 с.

В методических указаниях представлены общие правила организации лабораторного практикума по физической и коллоидной химии. Кратко изложены основные понятия химической кинетики. Пособие является руководством к лабораторным работам по химической кинетике и предназначено для студентов химических и химико-технологических специальностей. Пособие также может быть полезным для преподавателей химии в техникумах, лицеях и нехимических вузах.



© Кагиров А.Г., Фолин А.М. 2024

© ООО «НПО «УНИТЕХ», 2024



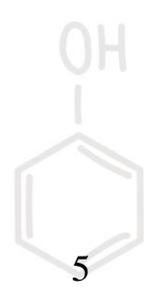
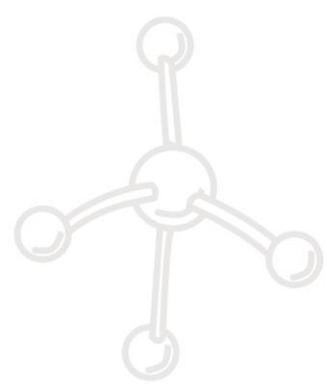
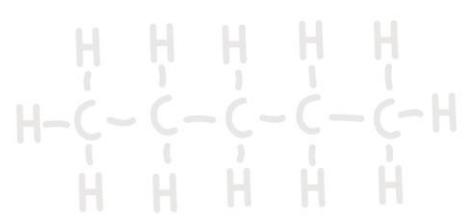
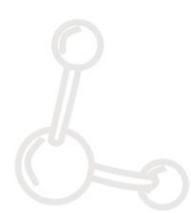
СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ	6
Оформление отчета.....	6
Приближенные величины и действия с ними.	7
Ошибки измерений	8
<i>Проверьте себя</i>	10
Элементарная математическая обработка результатов измерений.....	10
Графическое изображение экспериментальных данных	12
Содержание отчета.....	14
ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ	15
Реакции первого порядка	19
Реакции второго порядка.....	20
Реакции 3-го порядка.....	21
Реакции нулевого порядка	22
Зависимость скорости реакции от температуры	22
Измерение скорости реакции.....	24
Экспериментальные методы определения порядка реакций	24
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ СПОСОБ	26
ИНТЕГРАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ	27
Способ подстановки	27
Графический способ.....	27
Способ определения порядка реакции по периоду полураспада.....	28
Метод Вант-Гоффа.....	29
Работа с термостатом модуля «Кинетика».....	29
Калибровка датчиков.....	31
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОМЫЛЕНИЯ ЭФИРА ЩЕЛОЧЬЮ МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРИИ	32

Краткие теоретические сведения	32
Цель работы.....	36
Оборудование.....	36
Реактивы и посуда.....	37
Порядок проведения работы.....	37
Калибровка кондуктометра.....	38
Опыт №1. Определение константы скорости при 30°C.....	39
Опыт №2. Определение константы скорости при 40°C	40
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ГАЗОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	42
Краткие теоретические сведения	42
Цель работы.....	42
Оборудование.....	43
Реактивы и посуда.....	43
Порядок проведения работы.....	43
Калибровка датчика объема газа.....	43
Получение кинетических данных и проведение реакции до конца.....	45
Рекомендации по оформлению отчета	46
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ТРИОКСОЛАТ МАРГАНЦА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	49
Краткие теоретические сведения	49
Цель работы.....	50
Оборудование.....	50
Реактивы и посуда.....	51
Порядок проведения работы.....	51
ХОД работы	52
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ МОЧЕВИНЫ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	54
Краткие теоретические сведения	54
Цель работы.....	57
Оборудование.....	57

Реактивы и посуда.....	57
Порядок проведения работы.....	58
Опыт №1. Определение константы скорости при 50°C	58
Опыт №2. Определение константы скорости при 70°C.....	59
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИОМОЧЕВИНЫ С КРАСНОЙ КРОВЯНОЙ СОЛЬЮ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	60
Краткие теоретические сведения	60
Цель работы.....	62
Оборудование.....	62
Реактивы и посуда.....	62
Порядок проведения работы.....	63
Опыт №1. Построение градуировочной характеристики.....	63
Опыт №2. Снятие кинетических данных.	65
Рекомендации по оформлению отчета	67
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ЛАТУНИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ	68
Краткие теоретические сведения	68
Цель работы.....	69
Оборудование.....	69
Реактивы и посуда.....	69
Порядок проведения работы.....	70
Опыт №1. Растворение латуни в кислоте с концентрацией 4 моль/л.	70
Опыт №2. Растворение латуни в кислоте с концентрацией 2 моль/л.	71
Опыт №3. Растворение латуни в кислоте с концентрацией 1 моль/л.	71
Рекомендации по оформлению отчета	71
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ	73
Краткие теоретические сведения	73
Цель работы.....	74
Оборудование.....	74
Реактивы и посуда.....	74

Порядок проведения работы.....	75
Опыт №1. Изучение кинетики при концентрации кислоты 0.02 моль/л.....	76
Опыт №2. Изучение кинетики при концентрации кислоты 0.04 моль/л.....	78
Опыт №3. Изучение кинетики при концентрации кислоты 0.06 моль/л.....	78
Рекомендации по оформлению отчета	78
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕНОГО СО ЩЕЛОЧЬЮ МЕТОДОМ ФОТОМЕТРИИ.....	79
Краткие теоретические сведения	79
Цель работы.....	81
Оборудование.....	81
Реактивы и посуда.....	81
Порядок проведения работы.....	81
Опыт №1. Определение константы скорости при 40°C.....	82
Опыт №2. Определение константы скорости при 50°C.....	83
Список источников.....	85



ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

Оформление отчета

Лабораторная работа — небольшой научный отчет, обобщающий проведенную студентом работу, которую представляют для защиты преподавателю. К лабораторным работам предъявляется ряд требований, основным из которых является полное, исчерпывающее описание всей проделанной работы, позволяющее судить о полученных результатах, степени выполнения заданий и профессиональной подготовке студентов.

Титульный лист является первой страницей любой научной работы и для конкретного вида работы заполняется по определенным правилам. Для лабораторной работы титульный лист оформляется в соответствии с прил. 1.

Цель работы должна отражать тему лабораторной работы, а также конкретные задачи, поставленные студенту на период выполнения работы. По объему цель работы в зависимости от сложности и многозадачности работы составляет от нескольких строк до 0,5 страницы.

Краткие теоретические сведения. В этом разделе излагается краткое теоретическое описание изучаемого в работе явления — или процесса, приводятся также необходимые расчетные формулы. Материал раздела не должен копировать содержание методического пособия или учебника по данной теме, а ограничивается изложением основных понятий и законов, расчетных формул, таблиц, требующихся для дальнейшей обработки полученных экспериментальных результатов. Объем литературного обзора не должен превышать 1/3 части всего отчета.

Описание экспериментальной установки и методики эксперимента. В данном разделе приводится схема

экспериментальной установки с описанием ее работы и подробно излагается методика проведения эксперимента, процесс получения данных и способ их обработки.

Экспериментальные результаты. В этом разделе приводятся непосредственно результаты, полученные в ходе проведения лабораторных работ: определенные значения величин, графики, таблицы, диаграммы. Обязательно необходимо оценить погрешности измерений.

Анализ результатов работы. Раздел отчета должен содержать подробный анализ полученных результатов, интерпретацию этих результатов на основе физических законов. Следует сравнить полученные результаты с известными литературными данными, обсудить их соответствие существующим теоретическим моделям. Если обнаружено несоответствие полученных результатов и теоретических расчетов или литературных данных, необходимо обсудить возможные причины этих несоответствий.

Выводы. В выводах кратко излагаются результаты работы: полученные экспериментально или теоретически значения физических величин, их зависимости от условий эксперимента или выбранной расчетной модели, указывается их соответствие или несоответствие законам и теоретическим моделям, возможные причины несоответствия.

Приближенные величины и действия с ними.

Запись результатов измерений и вычислений производят так, чтобы из них была видна точность, с которой выполнены эти действия. Любые данные, получаемые измерением, всегда приближены, поскольку их точность зависит от многих обстоятельств и в первую очередь — от погрешности средств измерения.

Например, если при измерении температуры последняя цифра оказалась нулем, то её нельзя отбрасывать. Например,

датчик температуры показывает «25.30°C». Это означает, что измерение проводилось с точностью до второго знака после запятой. Если студент в данном случае зафиксирует в тетради «25.3°C», то точность результата будет необоснованно снижена.

При выполнении арифметических действий над приближенными числами следует помнить, что конечный результат сложения или вычитания не должен иметь больше знаков после запятой, чем у наименее точного члена, то есть члена с наименьшим числом знаков. Например, для суммы « $1.222 + 1.88 + 2.4 + 3.9296 = 9.1616$ » правильной является запись «9.2», так как у третьего слагаемого только один знак после запятой. В промежуточных вычислениях после запятой должно быть на один знак больше.

Также при умножении и делении. Например, для произведения « $2.222 \times 0.11 \times 5.02 = 1.2269$ » правильной будет запись «1.2», так как у числа 0.11 всего две значащих цифры. В промежуточных вычислениях значащих цифр должно быть на одну больше.

При возведении в степень или извлечении корня в результате следует оставлять столько значащих цифр, сколько их содержится в исходном числе.

Вычисления и записи, выполненные с нарушением вышеописанных правил, являются неграмотными, так как не отвечают действительной точности результатов работы. Соблюдение этих правил, с другой стороны, облегчает расчеты, так как позволяет отбросить лишние цифры перед выполнением вычислительных операций.

Ошибки измерений

Систематические ошибки одинаковы по знаку и обусловлены постоянно действующими факторами, которые можно учесть или исключить. Например, смещён нуль шкалы

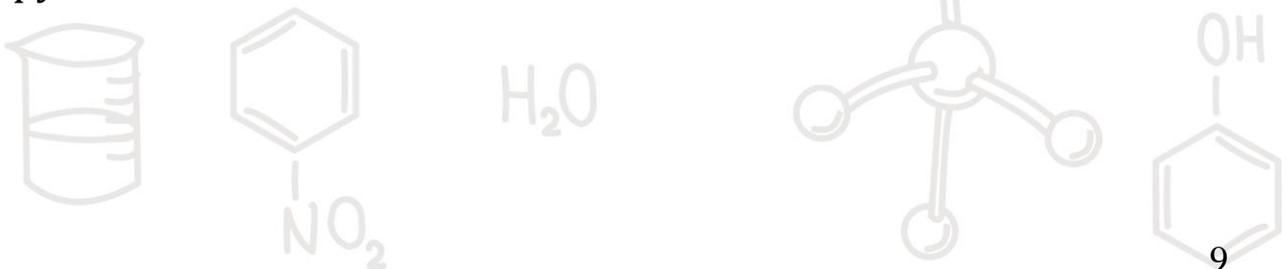
вольтметра, и все результаты измерений отличаются от действительных на 0.07 В.

Случайные ошибки — это непредсказуемые по величине и знаку отклонения измерений от среднего результата. Их особенность в том, что они равновероятны по знаку и подчиняются закону нормального распределения, согласно которому вероятность крупных ошибок меньше, чем мелких.

Промахи — это грубые ошибки, вызванные нарушением условий эксперимента или небрежностью в работе. Например, в ходе эксперимента самопроизвольно менялось сетевое напряжение, в то время как требовалось его постоянство. Или по невнимательности был сделан отсчет «1.1», в то время как прибор показывал «1.01». Результаты с грубыми ошибками в процессе обработки при наличии обоснований отбрасывают.

Правильность результата, то есть наличие систематической ошибки, всегда не трудно проверить, пользуясь стандартными или эталонными образцами. Этот приём широко используется в практике. Он позволяет находить поправки, с помощью которых можно получить правильные результаты на точно, но неправильно работающих средствах измерения.

Случайные ошибки, в отличие от систематических, исключить нельзя. Но, увеличивая количество измерений, можно уменьшить среднюю величину случайной ошибки и, в итоге, повысить точность результата измерений. Действительно, при одном-двух измерениях не исключается возможность того, что они будут выполнены с большой ошибкой. При многократных же измерениях, согласно закону нормального распределения случайных величин, вероятность многократного появления крупных ошибок мала.



Проверьте себя

Дано приближенное число 1.0754327 и его предельная абсолютная погрешность 0.0005. Округлите это число, оставив верные цифры. Учтите погрешность округления.

Портняжной сантиметровой лентой измеряют длину окружности меридиана, пушечного ядра Царь-пушки и теннисного мяча. Измерение какой величины даст большую относительную погрешность?

При измерении радиуса круга с точностью до 0.5 см получилось число 12 см. Найдите абсолютную и относительную погрешности площади круга.

Выполните арифметические действия над приближенными числами, все цифры которых верны:

$$130,6 + 0,255 + 1,15224 + 41,84 + 11,8216 = \dots$$

$$35.2 \times 1.748 = \dots$$

$$7.6 / 2.314 = \dots$$

Оцените абсолютную погрешность функции $y = \ln(x)$.

Оцените абсолютную погрешность функции $y = x \times t$ (t — любое действительное число).

Элементарная математическая обработка результатов измерений

Чтобы получить результат, как можно более приближающийся к действительному значению определяемой величины, измерения выполняют многократно и из них находят среднее арифметическое от всех значений (исключая промахи), которое и принимают за фактическое значение измеряемой величины.

$$\bar{a} = \frac{a_1 + a_2 + \dots + a_n}{n}$$

Поскольку эта величина приближительная, следует охарактеризовать её точность. В качестве характеристики точности в простейших случаях пользуются величиной средней ошибки.

$$\bar{\Delta a} = \frac{|\Delta a_1| + |\Delta a_2| + \dots + |\Delta a_n|}{n}$$

Окончательный результат записывают в виде

$$a = \bar{a} \pm \bar{\Delta a}$$

Когда определяемая величина является функцией не одной, а нескольких измеряемых величин, то и ошибка определения этой величины зависит от ошибок измерения составляющих величин. Так как ошибки несоизмеримо меньше самих измеряемых величин, можно заменить их разности дифференциалами. Тогда:

$$\Delta Y = \left| \frac{\partial Y}{\partial a} \right| da + \left| \frac{\partial Y}{\partial b} \right| db + \dots + \left| \frac{\partial Y}{\partial k} \right| dk$$

Вычислим относительную ошибку результата для простейших функций:

$$Y = A + B \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\left| \frac{\partial(A+B)}{\partial A} \right| \Delta A + \left| \frac{\partial(A+B)}{\partial B} \right| \Delta B}{A + B} = \frac{\Delta A + \Delta B}{A + B}$$

$$Y = A - B \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\left| \frac{\partial(A-B)}{\partial A} \right| \Delta A + \left| \frac{\partial(A-B)}{\partial B} \right| \Delta B}{A - B} = \frac{\Delta A + \Delta B}{A - B}$$

$$Y = A \cdot B \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\left| \frac{\partial(AB)}{\partial A} \right| \Delta A + \left| \frac{\partial(AB)}{\partial B} \right| \Delta B}{AB} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B}$$

$$Y = \ln A \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\left| \frac{\partial(\ln A)}{\partial A} \right| \Delta A}{\ln A} = \frac{\Delta A}{A \ln A}$$

Например, при определении молекулярной массы вещества криоскопическим методом пользуются уравнением:

$$M = \frac{K m_1}{m_2 (T_1 - T_2)},$$

где m_1 и m_2 — навески растворенного вещества и растворителя; T_1 и T_2 — температура замерзания растворителя и раствора; K — криоскопическая постоянная.

Пусть $m_1 = 1.0000 \pm 0.0002$ г, $m_2 = 50.00 \pm 0.05$ г,
 $T_1 = 1.207 \pm 0.003^\circ\text{C}$, $T_2 = 1.000 \pm 0.003^\circ\text{C}$, $K = 1.86$. Тогда относительная погрешность определения молекулярной массы:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M}{M} &= \frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{\Delta m_2}{m_2} + \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{T_1 - T_2} = \frac{0.0002}{1.0000} + \frac{0.05}{50.00} + \frac{0.003 + 0.003}{0.207} = \\ &= 0.0002 + 0.001 + 0.029 = 0.0302. \end{aligned}$$

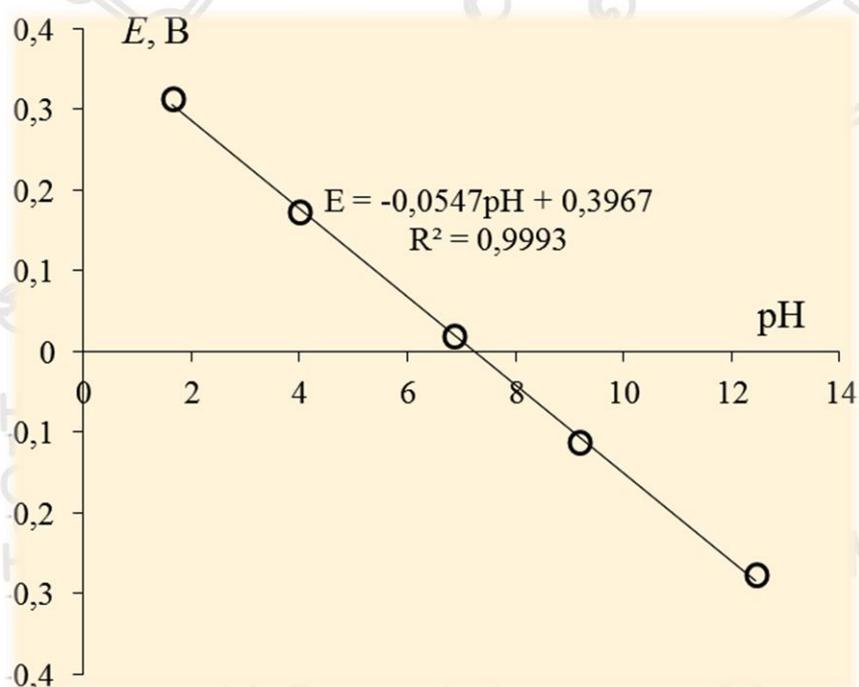
Из расчета следует, что относительная погрешность определения молекулярной массы криоскопическим методом не зависит от молекулярной массы, и наибольшую погрешность вносит ошибка определения разности температур замерзания. Поэтому для повышения точности определения молекулярной массы, в первую очередь, необходимо повышать точность измерения ΔT .

Графическое изображение экспериментальных данных

Наиболее выразительная, информативная и удобная форма представления экспериментальных данных — графическая. Построение графика начинают с выбора его размеров и масштаба координатных осей. Очевидно, что в целях сокращения неиспользуемой площади графика не следует начинать ось с нуля, когда откладываемая величина известна не с нуля. Масштаб выбирают удобным для работы. Например, 1 см по оси соответствует 0.2, 0.5, 1, 2.5 или 10 единицам, но не 0.17, 0.54, 1.3 или 2.48.

Оси должны быть обозначены с указанием размерности. Если измеряемые величины выражаются многозначными цифрами, то их записывают через множитель 10^n , который ставят рядом с условным обозначением оси. Во избежание путаницы в экспериментальных точках при нанесении на один график нескольких зависимостей каждую точку обводят кружком, треугольником или другой фигуркой.

По поставленным точкам строят линию — функциональную зависимость. Так как случайные ошибки неизбежны, точки могут располагаться на графике с некоторым разбросом. Поэтому линию проводят так, чтобы она проходила возможно ближе ко всем точкам, а точки располагались симметрично и равномерно около линии. Обычно прямые строят с помощью линейки, а кривые — с помощью лекал.

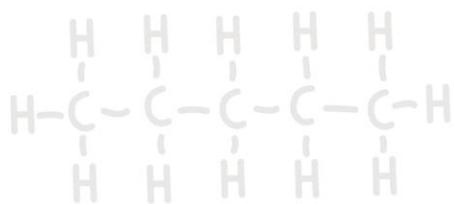


Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH буферных растворов (пример правильного оформления графика).

На поле и осях графика не должно быть лишних надписей. Подпись к рисунку должна содержать номер рисунка, название зависимости и расшифровку условных обозначений графика.

Содержание отчета

Отчет является документом, по которому судят о характере работы, о качестве ее выполнения и об уровне квалификации исполнителя. Уровень квалификации проявляется в том, как исполнитель формулирует поставленные перед собой задачи, как понимает и использует теоретический материал, насколько правильно и логично излагает экспериментальную часть работы, как анализирует и оценивает полученные результаты, какие делает выводы. Отсюда следует, что отчет по лабораторной работе служит средством развития навыков по глубокому осмыслению выполняемых заданий и умения выразить свои суждения научным языком.



ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Химическая кинетика – это учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени. Прикладное значение кинетики определяется тем, что для практического использования какой-либо реакции необходимо уметь управлять ею, т. е. знать скорость ее протекания в данных условиях и способы изменения этой скорости.

Теоретическое значение этих вопросов состоит в том, что решение их позволяет выяснить многие важные детали и особенности процесса, проникнуть в самую глубину, в сущность механизма химического взаимодействия.

Конечный результат каждого химического процесса определяется термодинамическими закономерностями. Однако, рассматривая только исходное и конечное состояние системы, термодинамика не дает указаний ни о скорости достижения этого конечного (равновесного) состояния, ни о пути перехода к нему. Ответ на этот вопрос дает химическая кинетика. Получить кинетические закономерности сложнее, чем термодинамические. Зная эти закономерности (математическую модель) изучаемой химической реакции и ее кинетические параметры, можно рассчитать ее скорость и оптимальные условия проведения в промышленном реакторе.

Кинетические исследования состоят в решении таких задач, как определение порядка и константы скорости реакции, числа и характера промежуточных продуктов, энергии активации реакции, выяснение влияния природы растворителя и т. д.

Химические реакции, как правило, являются сложными, т. е. протекают через ряд элементарных стадий. Элементарная стадия является наиболее простой составной частью сложной реакции. *Элементарной стадией химической реакции называется*

сумма актов химического превращения при одновременном сближении (столкновении) нескольких частиц. При этом энергия связей перераспределяется между атомами с образованием активированного комплекса с его последующим распадом и получением новых частиц. В случае мономолекулярного акта, образование активированного комплекса происходит за счет перераспределения энергии между связями внутри молекулы, как следствие ее активации в результате внешних воздействий. При протекании отдельного акта преодолевается один и только один энергетический барьер.

Скоростью образования (или скоростью изменения содержания данного i -го вещества) во время химической реакции или, другими словами, скоростью реакции по данному i -му веществу называется изменение количества этого вещества n_i в единицу времени t и в единице реакционного пространства R :

$$w_i = \frac{1}{R} \frac{dn_i}{dt} \quad (1)$$

Если реакция гомогенная и протекает в объеме, то реакционным пространством является объем и изменение количества вещества рассматривается в единице объема. Если реакция гетерогенная и протекает на границе раздела фаз, то реакционным пространством является поверхность и изменение количества вещества относят к единице поверхности.

Термин «скорость образования» будем использовать для любых реагентов, т. е. как для продуктов, так и для исходных веществ. При этом скорость образования исходных веществ будет, очевидно, отрицательной величиной.

При рассмотрении скорости реакции в замкнутой гомогенной системе ($R \equiv V$) и тогда

$$w_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (2)$$

Если объем системы во время реакции не меняется, то его можно ввести под знак дифференциала и тогда

$$w_i = \frac{dc_i}{dt} \quad (3)$$

где c_i — концентрация рассматриваемого i -го вещества в данный момент времени. Это выражение справедливо только в частном случае гомогенных реакций в замкнутой системе при постоянном объеме, как в изотермических, так и в неизотермических условиях. В дальнейшем мы будем рассматривать именно эти реакции.

При рассмотрении кинетики химических реакций в закрытой системе обычно изучают на опыте зависимость концентрации какого-либо компонента от времени и изображают эту зависимость в виде графика $c_i - t$, который называется *кинетической зависимостью*.

Если химическая реакция может быть выражена одним уравнением, то скорости образования исходных веществ и продуктов реакции связаны между собой однозначно простыми стехиометрическими соотношениями. Например, скорость образования кислорода в реакции $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ будет в два раза меньше, чем скорость расходования H_2O_2 и скорость образования H_2O . Тогда для данной реакции можно записать

$$\frac{1}{-2} \frac{dc_1}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_2}{dt} = \frac{1}{1} \frac{dc_3}{dt} \quad (4)$$

где c_1, c_2 и c_3 — концентрации $\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ и O_2 соответственно, а $(-2), 2$ и 1 — стехиометрические коэффициенты с учетом правила знаков + (для исходных веществ стехиометрические коэффициенты принимаются отрицательными).

Тогда

$$w = \frac{1}{-2} w_1 = \frac{1}{2} w_2 = \frac{1}{1} w_3 \quad (5)$$

где w — скорость реакции, она одинакова для всех веществ участвующих в данной реакции.

Все молекулы исходных веществ, участвующие в реакции, суммарная энергия которых превышает на величину энергии активации и более их суммарную энергию в исходном состоянии, преодолеют при сближении (столкновении) энергетический барьер и прореагируют с образованием продуктов реакции. Доля таких прореагировавших молекул будет пропорциональна вероятности их столкновения. А эта вероятность, как вероятность сложного события, пропорциональна произведению вероятностей того, что молекулы одновременно столкнутся в данной точке реакционного пространства. С другой стороны, вероятность нахождения частицы в данной точке пространства будет пропорциональна числу частиц в объеме, т. е. концентрации. Вероятность одновременного присутствия реагирующих молекул в одной и той же точке пространства будет пропорциональна произведению их концентраций. Обобщая эти рассуждения для элементарной реакции



можно записать

$$w = kc_A^a c_B^b, \quad (6)$$

где w — скорость элементарной реакции; k — константа скорости реакции; a, b стехиометрические коэффициенты.

Показатели степени a и b в уравнении (6) называют порядком реакции по веществам A и B соответственно. Сумма a и b называется общим или суммарным порядком реакции. Следовательно, порядок реакции равен сумме показателей степеней для зависимости скорости реакции от концентрации исходных веществ. Для элементарной реакции он равен сумме стехиометрических коэффициентов исходных веществ в уравнении реакции.

Получим выражения для зависимости концентрации исходного вещества от времени для гомогенных, односторонних

элементарных реакций в закрытых системах при постоянстве объема и температуры.

Реакции первого порядка

Для элементарной реакции первого порядка



скорость реакции связана со скоростью образования вещества A соотношением

$$w = \frac{1}{(-1)} \frac{dc_A}{dt} \quad (7)$$

По закону действующих масс

$$w = kc_A \quad (8)$$

Подставляя (7) в (8) и опуская для простоты индекс A , получаем

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (9)$$

Разделив переменные и проинтегрировав левую и правую части полученного уравнения в пределах от c_0 до c и от 0 до t получаем

$$kt = \ln \frac{c_0}{c} \quad (10)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \quad (11)$$

$$c = c_0 e^{-kt} \quad (12)$$

где c_0 — начальная концентрация исходного вещества; c — концентрация исходного вещества к моменту времени t .

Константа скорости реакции первого порядка имеет размерность $(\text{время})^{-1}$.

Если использовать вместо концентрации долю распавшегося вещества $\alpha = (c_0 - c) / c_0$, то получим выражение

$$kt = -\ln(1 - \alpha) \quad (13)$$

При кинетическом исследовании реакций первого порядка вместо концентрации можно использовать любые другие величины пропорциональные концентрации, т. к. в уравнения (10) и (11) входит отношение концентраций. Например, концентрации можно заменить количеством исходного вещества $a = c_0 V$, где V – объем системы. Тогда для константы скорости реакции получаем выражение

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (14)$$

где x – количество прореагировавшего вещества.

Для характеристики скорости реакций наряду с константой скорости часто пользуются временем полупревращения или полураспада $t_{1/2}$, равным промежутку времени, в течение которого реагирует половина взятого количества вещества. Из уравнения (10), при $c = 0,5c_0$ получаем

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (15)$$

Для реакций первого порядка период полураспада не зависит от концентрации.

Реакции второго порядка

В простейшем случае, когда в элементарном акте реагируют две одинаковые частицы,



скорость реакции связана со скоростью образования исходного вещества A соотношением:

$$w = \frac{1}{(-2)} \frac{dc}{dt} \quad (16)$$

По закону действующих масс $w = k'c^2$. Подстановка этого соотношения в (16) дает

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (17)$$

где $k = 2k'$. В результате решения получаем

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{c_0 - c}{c_0 c} \quad (18)$$

Размерность константы скорости реакции второго порядка – (концентрация)(концентрация)⁻¹ · (время)⁻¹, например л/(моль с).

Для периода полураспада получаем

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0} \quad (19)$$

Эти уравнения справедливы для реакций второго порядка, если между собой реагируют разные частицы, но концентрации веществ одинаковы $A_1 + A_2 \rightarrow \text{продукты}$.

Если концентрации веществ A_1 и A_2 разные, то для константы скорости реакции получаем

$$k = \frac{1}{t(c_1^0 - c_2^0)} \ln \frac{c_2^0(c_1^0 - x)}{c_1^0(c_2^0 - x)} \quad (20)$$

где x – уменьшение концентрации веществ A_1 и A_2 ко времени t ; c_1^0, c_2^0 – начальные концентрации исходных веществ.

Реакции 3-го порядка

Такие реакции очень редки. Для элементарной реакции третьего порядка $3A \rightarrow \text{продукты}$ или $A_1 + A_2 + A_3 \rightarrow \text{продукты}$, при одинаковой концентрации исходных веществ, получим $\omega = k'c^3$. Для скорости реакции справедливо также выражение

$$w = \frac{1}{-3} \frac{dc}{dt} \quad (21)$$

Отсюда

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3 \quad (22)$$

где $k = 3k'$.

Разделив переменные в уравнении (22) и проинтегрировав получим выражение

$$k = \frac{1}{t} \frac{c_0^2 - c^2}{2c_0^2 c^2} \quad (23)$$

Для периода полураспада получаем выражение

$$t_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2} \quad (24)$$

Реакции нулевого порядка

Реакции нулевого порядка – это реакции, для которых скорость реакции не зависит от концентрации и не меняется во времени. В этом случае имеем

$$w = k, \quad -\frac{dc}{dt} = k \quad (25)$$

Интегральные формы кинетического уравнения будут иметь вид

$$k = (c_0 - c) / t \quad (26)$$

$$k = x / t \quad (27)$$

$$c = c_0 - kt \quad (28)$$

$$t_{1/2} = 0,5c_0 / k \quad (29)$$

где x – число молей исходного вещества, прореагировавшего ко времени t .

Зависимость скорости реакции от температуры

Зависимость скорости реакции и константы скорости реакции от температуры для большинства реакций,

протекающих при обычных температурах (273–373) К приближенно выражается правилом Вант-Гоффа

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma \frac{T_2 - T_1}{10} \quad (30)$$

где k_{T_1} и k_{T_2} — константы скорости при температурах T_1 и T_2 ; γ — температурный коэффициент скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа обычно принимает значения в диапазоне от 2 до 4).

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса, которое в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (31)$$

и в интегральной форме

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right), \quad (32)$$

$$\ln k = \text{const} - \frac{E}{R} \frac{1}{T}, \quad (33)$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (34)$$

где E — энергия активации, k_0 — предэкспоненциальный множитель.

Зависимость $\ln k = f(1/T)$ представляет собой прямую линию. Тогда $E = -Rtg\alpha$, где α — угол наклона прямой.

Теоретический вывод уравнения Аррениуса сделан для элементарных реакций. Но опыт показывает, что подавляющее большинство сложных реакций также подчиняются этому уравнению. Однако для сложных реакций энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса не имеют определенного физического смысла.

Измерение скорости реакции

Измерение скорости реакций основано на определении концентрации одного из реагирующих веществ через различные промежутки времени от начала реакции. Выбор вещества, концентрация которого контролируется в ходе реакции, диктуется соображениями удобства. Все методы определения концентраций, применяемые в кинетических измерениях, можно разделить на две группы.

1. Методы физико-химического анализа, основанные на изменении физических свойств смеси с изменением ее состава (например, определение концентрации по изменению показателя преломления, вязкости, электропроводности и т. п.).

2. Обычные методы аналитической химии (например – титрование).

Поскольку концентрации веществ по ходу реакции непрерывно меняются, необходимо быстрое измерение (методы физико-химического анализа), либо торможение реакции в пробе, взятой для анализа.

Экспериментальные методы определения порядка реакций

Для определения порядка реакции необходимо иметь экспериментальные данные об изменении концентрации реагирующих веществ во времени. На основании этих данных можно несколькими методами установить порядок реакции. При этом часто бывает полезным прием, предложенный Оствальдом – метод изолирования Оствальда или метод избыточных концентраций.

Рассмотрим формально простую реакцию n_1 -го порядка по веществу A_1 и n_2 — по A_2



Зависимость этой реакции от концентрации исходных веществ описывается выражением

$$w = \frac{1}{-a_1} \frac{dc_1}{dt} = kc_1^{n_1}c_2^{n_2} \quad (36)$$

Общий суммарный порядок реакции равен сумме порядков реакции по отдельным исходным веществам: $n = n_1 + n_2$. Если реакция (36) является элементарной или формально простой, но подчиняется кинетическому уравнению для элементарной реакции, то порядок по веществам A_1 и A_2 равен стехиометрическим коэффициентам в уравнении, а общий порядок равен их сумме $a = a_1 + a_2$.

Проведем реакцию (35) сначала в условиях, когда концентрация исходного вещества A_2 по сравнению с A_1 избыточна. Т. е. считаем, что при протекании реакции меняется только концентрация вещества A_1 , а концентрация вещества A_2 остается практически постоянной и ее можно ввести в постоянный коэффициент. При этом уравнение (36) примет вид

$$-\frac{dc_1}{dt} = k_1c_1^{n_1}, \quad (37)$$

где $k_1 = a_1kc_2^{n_2}$.

Затем проводим реакцию при избытке вещества A_1 . Тогда получаем уравнение

$$-\frac{dc_2}{dt} = k_2c_2^{n_2}, \quad (38)$$

где $k_2 = a_2kc_1^{n_1}$.

Если определить порядок реакции по данному исходному веществу, то можно определить общий порядок реакции и по уравнениям (37) и (38) можно вычислить k_1 и k_2 , а затем и константу скорости реакции

$$k = \frac{k_1}{a_1c_2^{n_2}} = \frac{k_2}{a_2c_1^{n_1}} \quad (39)$$

Способы расчета порядка реакции по данному веществу подразделяются на дифференциальные и интегральные.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ СПОСОБ

При расчетах этим способом используются расчетные данные для зависимости скорости реакции от времени. На опыте получают зависимость концентрации от времени (кинетическую кривую). Скорость реакции определяется по графику этой зависимости при помощи графического дифференцирования. Тангенс угла наклона касательных, проведенных в разных точках к кинетической кривой, равен производной от концентрации по времени, т. е. равен скорости реакции по данному веществу в данный момент времени. Скорость реакции по данному веществу, например по веществу A_1 равна

$$w_1 = k_1 c_1^{n_1} \quad (40)$$

Прологарифмировав это уравнение получаем

$$\ln w_1 = \ln k_1 + n_1 \ln c_1 \quad (41)$$

На графике в координатах $\ln w_1 - \ln c_1$ опытные точки для различных моментов времени, в случае справедливости уравнения (41), должны располагаться на прямой линии. Отрезок на оси ординат на этом графике дает значение $\ln k_1$, а тангенс угла наклона прямой равен порядку реакции n_1 по веществу A_1 . Точно также можно определить k_2 и n_2 .

Если точки, найденные по опытным данным, не располагаются на прямой, то это указывает на то, что уравнение (41) не соответствует опытным данным, т. е. скорость реакции зависит от концентрации рассматриваемого вещества по более сложной зависимости.

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ

Способ подстановки

Суть данного способа состоит в подстановке экспериментальных данных по концентрации веществ для каждого момента времени от начала реакции в кинетические уравнения реакций различных порядков. Порядок реакции соответствует тому кинетическому уравнению, для которого при различных начальных концентрациях исходных веществ и в различные моменты времени при заданной температуре величина константы скорости будет оставаться постоянной.

Графический способ

Перепишем кинетические уравнения для реакций различных порядков в следующем виде

$$c = c_0 - kt, n = 0 \quad (42)$$

$$\ln c = \ln c_0 - kt, n = 1 \quad (43)$$

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt, n = 2 \quad (44)$$

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2kt, n = 3 \quad (45)$$

По опытным данным строят графики в координатах $c-t$; $\ln c-t$; $\frac{1}{c}-t$; $\frac{1}{c^2}-t$. Каждое кинетическое уравнение дает прямую линию только в соответствующих координатах. Если, например, опытные точки расположились на прямой линии на графике в координатах $\ln c-t$, а на других графиках получились кривые, то это указывает на то, что рассматриваемая реакция – реакция первого порядка. По угловому коэффициенту этой прямой можно определить константу скорости реакции.

Способ определения порядка реакции по периоду полураспада.

Подставляя $c = 0,5c_0$ в кинетические уравнения для различных порядков получаем

$$kt_{1/2} = 0,5c_0 \quad \text{при } n=0 \quad (46)$$

$$kt_{1/2} = \ln 2 \quad \text{при } n=1 \quad (47)$$

$$kt_{1/2} = \frac{1}{c_0} \quad \text{при } n=2 \quad (48)$$

$$kt_{1/2} = \frac{3}{2c_0^2} \quad \text{при } n=3 \quad (49)$$

Проводим несколько опытов при различных начальных концентрациях и определяем время полураспада исследуемого исходного вещества. Как видно из этих уравнений, при $n=0$ время полураспада зависит от начальной концентрации исследуемого вещества в первой степени, при $n=1$ — не зависит от начальной концентрации, при $n=2$ — зависит от начальной концентрации в степени (-1) , при $n=3$ — в степени (-2) . Таким образом, по характеру зависимости $t_{1/2}$ от c_0 можно легко определить порядок реакции по веществу.

В общем случае, для реакции n -го порядка, зависимость периода полураспада от начальной концентрации исходного вещества имеет вид

$$t_{1/2} = \frac{\text{const}}{c_0^{n-1}} \quad (50)$$

где const зависит от n и может быть легко определено для любого n . Прологарифмировав это уравнение при двух значениях c_0 и $t_{1/2}$ и вычтя из второго первое, после небольших преобразований получим выражение

$$n = \frac{\ln t_{1/2}'' - \ln t_{1/2}'}{\ln c_0' - \ln c_0''} + 1 \quad (51)$$

Вместо времени, за которое прореагирует половина исходного вещества, можно брать время, за которое прореагирует $\frac{1}{3}(t_{1/3}), \frac{1}{5}(t_{1/5})$ и т. д. исходного количества вещества.

Метод Вант-Гоффа

Проводя реакцию с двумя различными концентрациями одного из компонентов (с использованием метода изолирования Оствальда), или берут все вещества в эквивалентных концентрациях и проводят опыт с различными начальными концентрациями c_{01} и c_{02} . Тогда получаем выражение

$$n_i = \frac{\ln \omega_1 - \ln \omega_2}{\ln c_{01} - \ln c_{02}} \quad (52)$$

где n_i — частный порядок по компоненту, начальная концентрация которого c_0 ; ω_1 и ω_2 — истинные скорости реакции, соответствующие начальным концентрациям c_{01} и c_{02} .

РАБОТА С ТЕРМОСТАТОМ МОДУЛЯ «КИНЕТИКА»

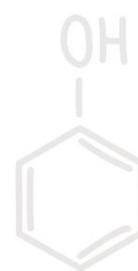
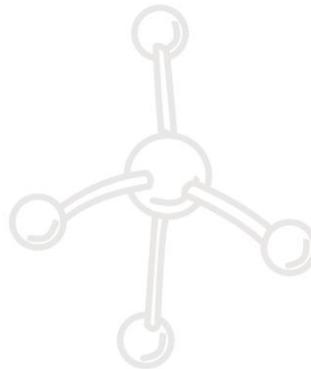
Для работы с термостатом вам нужно будет налить необходимое количество дистиллированной воды в кружку термостата, затем установить в центр дна термостата якорь магнитной мешалки, над якорем разместить дистансер, на который устанавливается реакционная емкость (стакан, колба). Уровень воды в термостате регулируется с помощью спринцовки так, чтобы он не был ниже уровня жидкости в реакционной емкости. На дно емкости устанавливается еще один якорь магнитной мешалки. Сам термостат накрывается фторопластовой крышкой с отверстиями под датчики.

К штативам модуля в лапках крепятся термодатчик и второй измерительный датчик (фотоколориметр или кондуктометр), датчики подключаются к модулю с помощью проводов XS. Щуп термодатчика опускается внутрь термостата между реакционной емкостью и стенкой термостата. Затем нужно нажать на пиктограмму на сенсорном экране и выбрать нужную температуру термостатирования в диапазоне 25-99°C. Затем нажимают на пиктограмму магнитной мешалки и выбирают скорость вращения, рекомендуется выбрать скорость 1-2.

При установке температуры учитывают, что температура раствора внутри реакционной емкости ниже на 3-4 градуса, чем температура воды в термостате, следовательно, и показания термодатчика. Поэтому в работах температура указывается на 3-4 градуса выше. Например, необходимо термостатирование при температуре 50°C, на экране термостата устанавливают 53-54°C, но при расчетах в формулах учитывают температуру 50°C (323.15K). В некоторых случаях допускается не использовать дистанцер, если, например, уровень жидкости в стакане или колбе выше максимального уровня воды в термостате. В таком случае, реакционная емкость устанавливается непосредственно на дно термостата.

Схема установки при работе с термостатом на рис.1.

Будьте осторожны при работе с температурами выше 50°C, так как стенки термостата нагреваются и могут нанести ожог при касании.



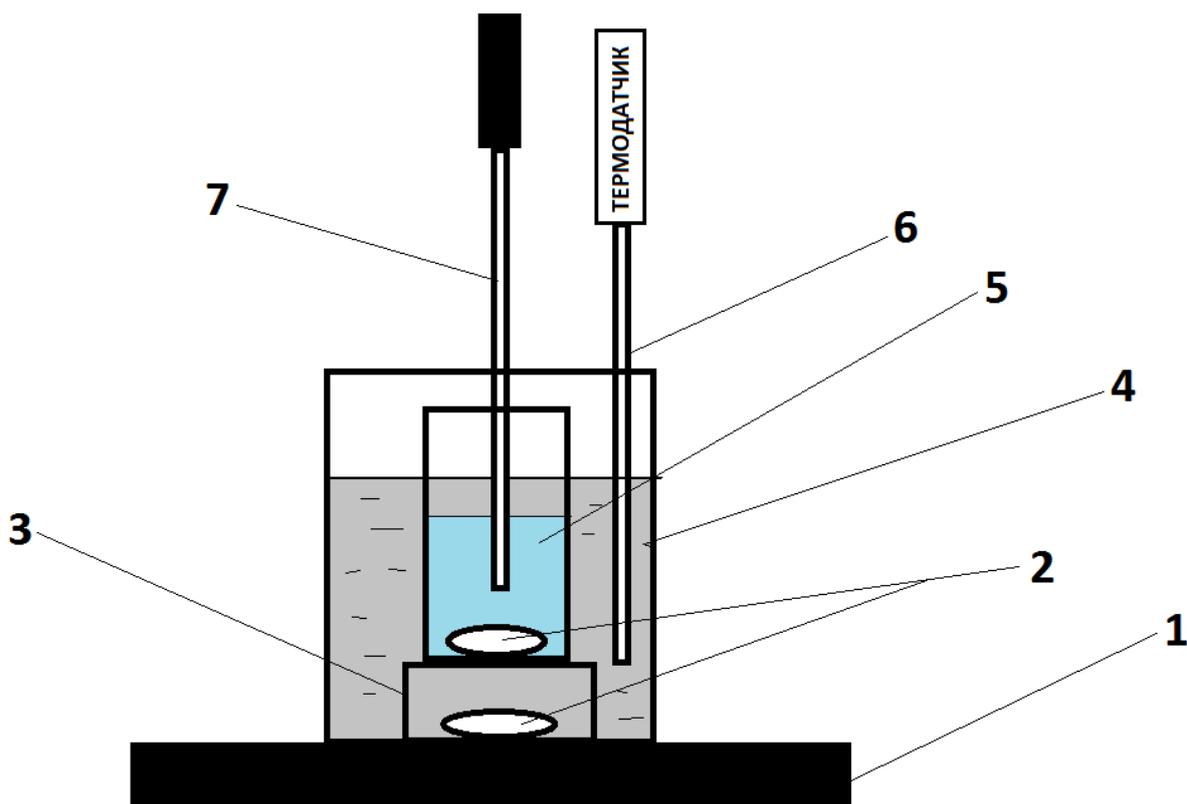


Рис.1. Термостат модуля «Кинетика». 1 – модуль Кинетика; 2 – якоря магнитной мешалки; 3 – дистанцер; 4 – емкость термостата с дистиллированной водой; 5 – реакционная емкость с исследуемым раствором; 6 – термодатчик; 7 – измерительный датчик (кондуктометр/фотоколориметр).

Калибровка датчиков.

Калибровка датчиков описана в методическом пособии в соответствующих работах. Также вы можете найти инструкцию по работе с датчиками в электронном виде на сайте ООО «НПО Унитех» в разделе Материалы для загрузки <https://npounitech.ru/services.html> в подразделе «Методические материалы», а также на бумажном носителе в составе оборудования, поставляемом вместе с паспортом и руководством пользователя.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОМЫЛЕНИЯ ЭФИРА ЩЕЛОЧЬЮ МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРИИ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Омыление сложных эфиров щелочью протекает как кинетически необратимая реакция. Продуктами ее являются спирт и соль соответствующей карбоновой кислоты:



Для этой реакции опытным путем найдено следующее кинетическое уравнение

$$w = kc_{щ}c_{э},$$

где $c_{э}$ и $c_{щ}$ – молярные объемные концентрации эфира и щелочи соответственно; k – константа скорости исследуемой реакции; w – её скорость.

Выражая w , $c_{э}$ и $c_{щ}$ через глубину протекания реакции x , получим дифференциальное уравнение вида:

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{щ,0} - x)(c_{э,0} - x)$$

где $c_{э,0}$ и $c_{щ,0}$ – концентрации эфира и щелочи в начальный момент времени.

Интегральная форма уравнения (1.12) зависит от соотношения начальных концентраций $c_{э,0}$ и $c_{щ,0}$. При $c_{э,0} \neq c_{щ,0}$ интегрирование этого уравнения в пределах от 0 до τ и от 0 до x приводит к выражению

$$\ln \left(\frac{c_{щ,0} - x}{c_{э,0} - x} \right) = k\tau(c_{щ,0} - c_{э,0}) + \ln \frac{c_{щ,0}}{c_{э,0}}$$

Как видно из полученного уравнения $\ln\left(\frac{c_{щ,0} - x}{c_{э,0} - x}\right)$ является линейной функцией времени τ с угловым коэффициентом $a = k(c_{щ,0} - c_{э,0})$. Это обстоятельство позволяет определить константу скорости k графически по угловому коэффициенту $k = a / (c_{щ,0} - c_{э,0})$.

Расчет углового коэффициента a производится по формуле:

$$a = \frac{\ln\left(\frac{c_{щ,0} - x}{c_{э,0} - x}\right)\Big|_2 - \ln\left(\frac{c_{щ,0} - x}{c_{э,0} - x}\right)\Big|_1}{\tau_2 - \tau_1}$$

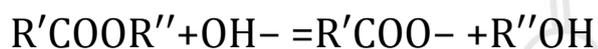
При $c_{э,0} = c_{щ,0}$ интегральное уравнение имеет вид

$$\frac{1}{c_{щ,0} - x} = k\tau + \frac{1}{c_{щ,0}}$$

Уравнение представляет собой линейную зависимость в координатах $\frac{1}{c_{щ,0} - x}$ от времени τ , угловой коэффициент которой равен константе скорости.

Для расчета константы скорости реакции необходимо на опыте определить зависимость концентрации эфира и щелочи от времени при заданной температуре. В данной работе эта задача решается с помощью кондуктометрического метода. Ниже дается вывод необходимых соотношений для расчета концентраций реагентов по данным кондуктометрических измерений.

Запишем стехиометрическое уравнение исследуемой реакции в ионной форме:



Нетрудно видеть, что в ходе реакции концентрация ионов гидроксида убывает, а концентрация $R'COO^-$ ионов возрастает. Что касается концентрации ионов Na^+ , то она остается

неизменной. Подвижность OH^- -ионов значительно превосходит подвижность ионов $\text{R}'\text{COO}^-$, поэтому электропроводность раствора с течением времени падает. Это обстоятельство и служит основой применения кондуктометрии для исследования кинетики реакции.

Удельную электропроводность κ исследуемого раствора в любой момент времени τ , отличный от 0 и ∞ , можно представить как сумму трех слагаемых, одно из которых обусловлено ионами Na^+ , другое ионами гидроксида OH^- и третье ионами $\text{R}'\text{COO}^-$:

$$\kappa(\tau) = \kappa_{\text{OH}^-} + \kappa_{\text{R}'\text{COO}^-} + \kappa_{\text{Na}^+}$$

Удельная электропроводность связана с молярной концентрацией соотношением:

$$\kappa = \lambda c$$

где λ – подвижность иона.

В соответствии с этим уравнением можно записать:

$$\kappa(\tau) = \lambda_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{R}'\text{COO}^-} c_{\text{R}'\text{COO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+} c_{\text{Na}^+}$$

Если суммарная концентрация ионов невелика, то можно принять, что подвижность ионов любого вида в ходе реакции остается постоянной и равной их предельной подвижности при бесконечном разведении.

Тогда изменение удельной электропроводности раствора κ со временем обусловлено лишь изменением концентрации ионов за счет реакции. В дальнейшем имеется в виду именно этот случай.

Согласно стехиометрическому уравнению реакции

$$c_{\text{Na}^+} = c_{\text{щ},0}, \quad c_{\text{OH}^-} = c_{\text{щ},0} - x, \quad c_{\text{R}'\text{COO}^-} = x.$$

Подставляя эти значения концентраций ионов в предыдущее уравнение, получим

$$\kappa(\tau) = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) c_{\text{щ},0} - (\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{R}'\text{COO}^-}) x$$

В начальный момент времени $x = 0$ и, следовательно,

$$\kappa_0 = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) c_{\text{щ},0}$$

Тогда:

$$c_{\text{щ},0} = \frac{\kappa_0}{(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-})}$$

$$x = \frac{\kappa_0 - \kappa_\tau}{\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{R}'\text{COO}^-}}$$

$$c_{\text{щ},0} - x = \frac{\kappa_0}{\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}} - \frac{\kappa_0 - \kappa_\tau}{\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{R}'\text{COO}^-}}$$

Если $c_{\text{э},0} = c_{\text{щ},0}$, то концентрация эфира ($c_{\text{э},0} - x$) в любой момент времени совпадает с концентрацией щелочи ($c_{\text{щ},0} - x$).

При $c_{\text{э},0} < c_{\text{щ},0}$ реакция завершается полным исчерпыванием эфира ($c_{\text{э},\infty} = 0$), следовательно, $x_\infty = c_{\text{э},0}$, что позволяет записать:

$$c_{\text{э},0} = \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{R}'\text{COO}^-}}$$

где κ_∞ – удельная электропроводность раствора по окончании реакции.

Таким образом, при условии $c_{\text{э},0} \leq c_{\text{щ},0}$ концентрации щелочи ($c_{\text{щ},0} - x$) и эфира ($c_{\text{э},0} - x$) в любой момент времени могут быть рассчитаны с помощью данных уравнений. Для этого достаточно на опыте измерить удельную электропроводность раствора в различные моменты времени. Значения предельных подвижностей ионов Na^+ , OH^- и $\text{R}'\text{COO}^-$ при различных температурах определяются по справочнику.

Отметим, что для расчета концентрации эфира по приведенному уравнению необходимо знать κ_∞ , что не всегда

возможно. Вопрос значительно упрощается, если начальная концентрация эфира известна заранее.

Тогда,

$$c_{\text{эф},0} - x = c_{\text{эф},0} - \frac{K_0 - K_{\tau}}{\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{R}'\text{COO}^-}}$$

и, следовательно, отпадает необходимость ожидания конца реакции.

Начальную концентрацию эфира можно рассчитать по количеству введенного в раствор чистого эфира с помощью формулы

$$c_{\text{э}} = \frac{V_{\text{э}} \rho_{\text{э}}}{M_{\text{э}} V_{\text{р}}}$$

где $V_{\text{э}}$ – объем жидкого эфира, измеренный при определенной температуре, л; $\rho_{\text{э}}$ – его плотность при той же температуре; $M_{\text{э}}$ – мольная масса эфира, г/л; $V_{\text{р}}$ – объем раствора при температуре опыта, л.

Если же $c_{\text{э},0} > c_{\text{щ},0}$, то реакция завершается при полной выработке щелочи ($c_{\text{щ},\infty} = 0$). Что же касается концентрации эфира, то для ее расчета, вообще говоря, недостаточно одних кондуктометрических измерений.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить константу скорости и энергию активации реакции омыления эфира щелочью методом кондуктометрии

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «КИНЕТИКА»
- Кондуктометрический датчик
- Термодатчик
- Сетевой кабель

- Якорь магнитной мешалки
- Дистанцер
- Извлекатель магнитной мешалки

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Промывалка с дистиллированной водой
- Стакан термостойкий 100 мл – 2 шт.
- Колба коническая 100 мл
- Колба мерная 100 мл – 3 шт.
- Бюретка 25 мл с оливой
- Штатив для титрования с лапкой и муфтой.
- Дистиллированная вода
- Этилацетат
- Водный раствор гидроксида натрия, 0,4 моль/л
- Спиртовой раствор фенолфталеина 0,1%
- Этанол
- Раствор соляной кислоты 0,1 моль/л
- Раствор хлорида калия 0,01 моль/л для калибровки

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Приготовление раствора гидроксида натрия 0,4 моль/л.

В мерную колбу 100 мл насыпают 1,6 г гидроксида натрия, наливают 40-50 мл дистиллированной воды и перемешивают до растворения. Затем доливают воды до метки.

Приготовление раствора соляной кислоты 0,1 моль/л.

В мерную колбу 100 мл налить 20-30 мл дистиллированной воды, затем отмерить пипеткой или дозатором 0,86 мл соляной кислоты (36%, 1,18 г/мл) и слить в колбу с водой, перемешать и долить дистиллированной водой до метки. Или используют стандарт-титр соляной кислоты 0,1Н.

Приготовление раствора фенолфталеина 0,1%.

Навеску индикатора массой 0,1 г растворить в 80 мл этанола 95-96%, переместить в мерную колбу 100 мл, долить дистиллированной водой до метки. Закрывать пробкой, перемешать переворачиванием колбы.

Калибровка кондуктометра.

1) Приготовить калибровочный раствор хлористого калия концентрацией 0,01 моль/л и измерить его температуру с помощью термодатчика.

1) Погрузить датчик в калибровочный раствор 0,01М КСl с включенной магнитной мешалкой.

2) Зайти в окно калибровки датчика и ввести крутизну ($k=1$) и сдвиг ($b=0$).

3) Перейти в режим измерение и запомнить текущее показание датчика (например, датчик отображает 0,157).

4) Снова зайти в окно калибровки и ввести в поле крутизна значение, равное отношению удельной электропроводности калибровочного раствора к текущему показанию датчика (крутизна $k = 0.141/0,157=0.8981$).

5) Калибровка закончена.

Для того чтобы определить какое значение крутизны удельной электропроводности (УЭП) задать, необходимо знать справочное значение при текущей температуре раствора

κ , См/м	0,117	0,123	0,128	,133	0,139	0,144	0,150	0,155
t , °С	16	18	20	22	24	26	28	30

Для определения точных значений УЭП при значениях температуры раствора, не указанных в таблице, можно воспользоваться линейным уравнением зависимости УЭП от температуры:

$$k=0,0027T+0.07235$$

Для определения удельной электропроводности при текущей температуре – подставляют вместо Т показания температуры 0.01М раствора хлористого калия, °С.

Опыт №1. Определение константы скорости при 30°С.

Перед началом работы определяют титрованием точную концентрацию гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина. Для этого отбирают 10 мл приготовленного раствора в коническую колбу и оттитровывают 0,1 моль/л соляной кислотой до исчезновения окраски. Концентрацию щелочи рассчитывают по формуле:

$$c_{щ} = c_{к} \frac{V_{к}}{V_{щ}}$$

где, $c_{щ}$ – концентрация щелочи моль/л, $c_{к}$ – концентрация кислоты, моль/л, $V_{щ}$ – объем щелочи, взятый для титрования, мл.

Внутреннюю емкость термостата заполняют дистиллированной водой. Объем воды регулируют при помощи резиновой груши так, чтобы при установке стакана на 100 мл внутрь термостата уровень термостатирующей жидкости занимал $\frac{3}{4}$ высоты стакана. В тщательно промытый стаканчик на 100 мл помещают 45 мл щелочи. Затем в стаканчик помещают магнитную мешалку и устанавливают его внутри термостата учебно-лабораторного модуля в центре его внутренней емкости.

Кондуктометр и термодатчик закрепляют в лапках штативов, кондуктометр – по центру стакана так, чтобы он не касался его дна, термодатчик – погрузить в воду между стенками

стакана и термостата. Далее датчики соединяют с помощью соединительных проводов с учебно-лабораторным модулем.

Выбирают тип эксперимента **Кинетика**. Затем термостат выставляют на температуру 33-34°C и включают мешалку на скорость 1 или 2. Задают интервал измерений **5** секунд, а общее количество точек **30**.

По достижении заданной температуры, которую контролируют с помощью термодатчика, в стаканчик добавляют 2-3 мл эфира. Сразу же после добавления эфира нажимают кнопку **ЗАПИСЬ**.

Примечание. Обязательно убедитесь, что начался обратный отсчет времени!

По завершении записи данных просмотреть результаты измерений можно во вкладке **Таблица**. Исходные данные зависимости удельной электропроводности рассчитывают графически или математически. Результаты измерений записывают в тетрадь или переносят в электронную таблицу Excel, в которой удобно обрабатывать экспериментальные данные. Константу скорости при заданной температуре определяют графическим способом.

Опыт №2. Определение константы скорости при 40°C

В опыте №2 проводят эксперимент по методике, указанной в опыте №1, но вместо температуры 33-34°C в термостате задают температуру 43-44°C.

По окончании измерений определяют константу скорости при второй температуре графическим способом. По двум известным константам скорости при двух температурах аналитически рассчитывают энергию активации реакции E_a .

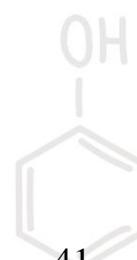
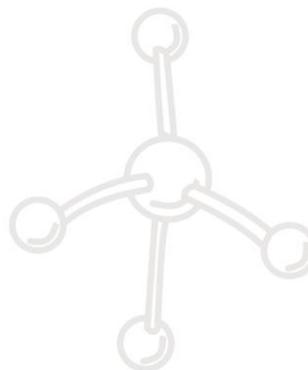
$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}$$

где R – универсальная газовая постоянная 8,314 Дж/(моль·К); T_1 – постоянная температура первого опыта, К; T_2 – постоянная температура второго опыта, К; k_1 и k_2 – константы скорости реакции первого и второго опыта соответственно.

Справочные данные подвижности ионов, λ° при 25°C*.
 Источник: А.П. Крешков. Основы аналитической химии. М.: "Химия", 1970. С. 74

Ион	Подвижность, мСм·см ² ·г-экв
ОН ⁻	19,83
Na ⁺	5,1
CH ₃ COOH ⁻	4,09

* Повышение температуры на один градус повышает подвижность на 1,5...2,5 %.



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ГАЗОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В работе изучают реакцию разложения перекиси водорода

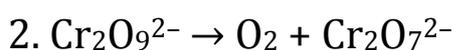
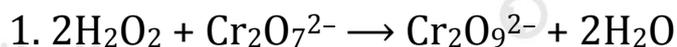
$$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$$

в присутствии катализатора – водного раствора бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Каталитическим действием обладают ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Действие катализатора может быть прослежено по изменению окраски реакционного раствора, так как исходные и промежуточные продукты окрашены различно. Ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ имеют желто-оранжевую окраску, а ионы $\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}$ — зелено-оранжевую.

При завершении процесса разложения перекиси водорода первоначальная окраска раствора катализатора полностью восстанавливается, кроме того, прекращается выделение пузырьков кислорода.

Реакция протекает в две стадии:



Исследование кинетики реакции проводится с помощью измерительного датчика объема выделяющегося газа кислорода.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить порядок и константу скорости реакции каталитического разложения пероксида водорода газометрическим методом.

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «КИНЕТИКА»
- Сетевой кабель
- Датчик объема
- Якорь магнитной мешалки
- Дистанцер
- Извлекатель магнитной мешалки

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Промывалка с дистиллированной водой
- Пробка с газоотводной трубкой
- Тройник стеклянный
- Шланг силиконовый
- Шприц 10 мл
- Пероксид водорода 3-4% раствор
- Калий двухромовокислый 5% раствор

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Калибровка датчика объема газа.

Калибровка проводится каждый раз перед началом опыта строго в той же реакционной емкости, в которой будет проводиться работа. Перед калибровкой обязательно убедитесь в герметичности собранной установки – при введении газа шприцем регистрируемый датчиком объем газа не уменьшается в течение 5-7 минут.

1. Подключите датчик к модулю и подсоедините к нему силиконовую трубку 4-5 мм диаметром.
2. Силиконовыми шлангами соедините стеклянный тройник с реакционной емкостью и датчиком объема, один конец должен остаться свободным для подсоединения шприца.
3. Отмерьте нужный объем газа в шприце, например, 10 мл и подсоедините его к свободной трубке. Плавно введите

объем в трубку и придерживайте поршень в крайнем положении, чтобы его не сдвинуло давлением. Отметьте показания датчика. Если оно отличается от введенного вами, то требуется калибровка. Выньте шприц.

4. Нажмите на название датчика, в открывшемся меню наберите объем вводимого газа (например, 10.00) в поле «Крутизна». Не нажимайте ввод.

5. Дождитесь окончания установки стабильных показаний датчика. Введите шприцем указанный объем в трубку, придерживая поршень в крайнем положении, и нажмите ВВОД в течение 5-10 секунд после того, как поршень дойдет до конца.

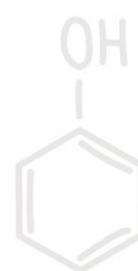
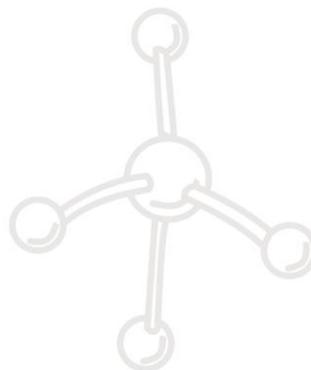
6. Отметьте показания датчика. Если они отличаются от введенного вами, то требуется ввести поправку (в плюс или минус, в зависимости от показаний).

7. Повторите п. 5-7 с учетом поправки. Например, если введен объем 10 мл, а датчик показывает 12,5 мл, то требуется ввести в поле «Крутизна» на 2,5 МЕНЬШЕ, т.е. 7,5 мл.

1. Если данные уменьшены, например, введено 10 мл, а отображается 6, то нужно ввести на 4 больше, т.е. 14 мл.

8. Проверьте корректность данных с введением известного произвольного объема. Если данные некорректны, то повторите п.5-7 с учетом поправки. Иногда требуется провести 4-5 повторов для получения корректных данных. Это связано с изменением температуры при касаниях руками посуды, шлангов, изменения положения приборов и посуды.

9. Калибровка закончена.



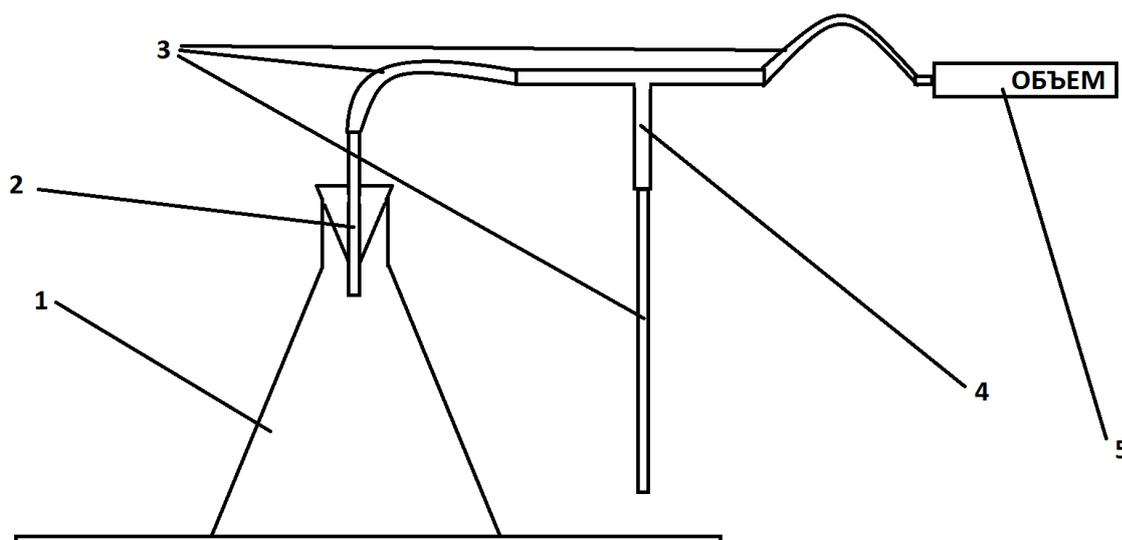


Схема установки для калибровки датчика объема.

1 – Колба (реакционный сосуд); 2 – пробка с газоотводной трубкой; 3 – силиконовые шланги; 4 – стеклянный тройник; 5 – датчик объема.

Получение кинетических данных и проведение реакции до конца.

После калибровки датчика тройник отсоединяют и подключают шланг от газоотводной трубки напрямую к датчику. Датчик объема закрепляют в лапках штативов и соединяют с помощью соединительного провода XS с учебно-лабораторным модулем. Выбирают тип эксперимента **Кинетика**. Задают интервал измерений **20** секунд, а общее количество точек **30**.

Для ускорения реакции на дно колбы можно установить якорь магнитной мешалки и включить перемешивание на 1-2.

Перед началом опыта газоотводная трубка должна быть соединена с датчиком объема, пробку вынимают и в колбу приливают 10 мл рабочего раствора перекиси водорода, отмеренного с помощью ручного дозатора или пипеткой, затем приливают 1-3 мл раствора катализатора и сразу плотно закрывают колбу пробкой, соединенной газоотводной трубкой с датчиком объема газа. Этот момент считают началом опыта.

Сразу же после закрытия колбы нажимают кнопку **ЗАПИСЬ**. По завершении записи данных просмотреть результаты измерений можно во вкладке **Таблица** или **График**. После прекращения выделения газа при комнатной температуре, результаты переносят в тетрадь или в таблицу Excel.

Далее необходимо провести реакцию до конца. Для этого колбу нагревают в термостате при небольшом количестве воды, 30-50 мл. Температуру в термостате выставляют на 85-90°C и выдерживают колбу в термостате до тех пор, пока не прекратится выделение пузырьков кислорода и не восстановится первоначальный цвет раствора (5...10 минут). Нагрев термостата выключают и охлаждают колбу.

Колбу охлаждают до комнатной температуры холодной водой, которую можно залить в термостат для охлаждения. После охлаждения содержимого колбы записывают конечное показание объема кислорода - V_{∞} , мл.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

Поскольку объем выделившегося кислорода пропорционален количеству израсходованного пероксида водорода, то справедливо соотношение:

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2}(\tau) = \frac{V_{\infty} - V_{\tau}}{V_{\infty}} c_0$$

Отсюда находят точное значение c_0 . Для 3-4% раствора это значение должно быть в пределах 0,88-1,175 моль/л.

$$c_0 = \frac{c_{\tau}}{\frac{V_{\infty} - V_{\tau}}{V_{\infty}}}$$

Экспериментальные данные переводят в графический вид. График строят в координатах $c(\tau)$. Необходимо отметить, что в верхней части этого графика первые точки отражают

переходные процессы, и делать описанные далее построения следует после окончания переходных процессов.

Рассчитывают константу скорости реакции k реакции по объему выделившегося кислорода.

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_{\tau}}$$

Затем находят порядок реакции n и константу скорости, используя метод подстановки. В данной работе предлагается в расчетах взять долю превращения, равную $1/3$. Методика расчетов сводится к следующему.

1. В средней наиболее информативной части графика наметить три значения текущей концентрации перекиси водорода: $c_{0,1}$, $c_{0,2}$ и $c_{0,3}$. Удобно для расчетов, если эти значения будут представлять собой числа, кратные трем, например, 0.18, 0.15 и 0.09.

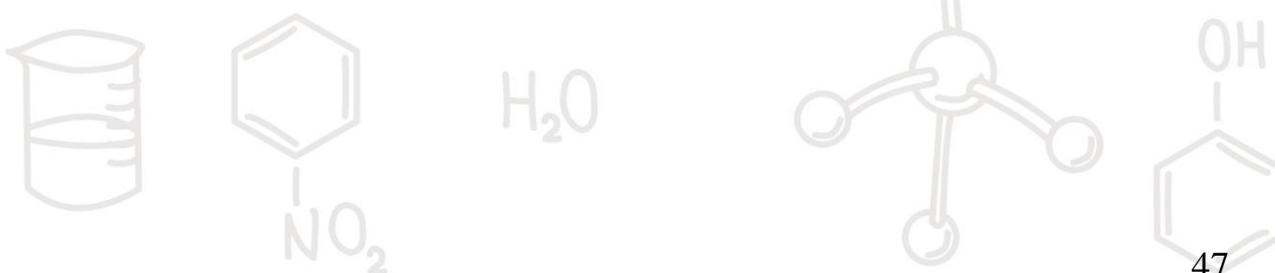
2. Рассчитать значения концентраций c_1 , c_2 и c_3 :

$$c_i = \frac{2}{3} c_{0,i}$$

3. С помощью графика найти моменты времени $\tau_{0,1}$, $\tau_{0,2}$, $\tau_{0,3}$, соответствующие выбранным значениям концентраций $c_{0,1}$, $c_{0,2}$ и $c_{0,3}$, затем определить моменты времени τ_1 , τ_2 , τ_3 , соответствующие концентрациям c_1 , c_2 и c_3 .

4. Найти интервалы времени τ_1 , τ_2 , τ_3 , за которые текущая концентрация пероксида уменьшилась в три раза.

5. Найденные значения подставить в уравнение, полученное из преобразованного кинетического уравнения для реакции n -го порядка:



$$n_1 = 1 + \frac{\ln \frac{\Delta\tau_1}{\Delta\tau_2}}{\ln \frac{c_{0,2}}{c_{0,1}}}; \quad n_2 = 1 + \frac{\ln \frac{\Delta\tau_1}{\Delta\tau_3}}{\ln \frac{c_{0,3}}{c_{0,1}}}; \quad n_3 = 1 + \frac{\ln \frac{\Delta\tau_3}{\Delta\tau_2}}{\ln \frac{c_{0,2}}{c_{0,3}}};$$

Из этого уравнения найти значение порядка реакции в трёх случаях, которые затем усреднить:

$$n = \frac{n_1 + n_2 + n_3}{3}$$

6. С усредненным значением порядка реакции n рассчитать константы скорости реакции k_1, k_2, k_3 для трех интервалов времени $\Delta\tau_1, \Delta\tau_2, \Delta\tau_3$ с помощью уравнения:

$$k_i \Delta\tau_i = \frac{1}{n_i - 1} \left(\frac{1}{c_i^{n_i-1}} - \frac{1}{c_{0,i}^{n_i-1}} \right)$$

Найденные значения констант скоростей усреднить, определив, таким образом, константу скорости реакции.

7. Определить размерность константы скорости можно реакции по формуле:

$$[k] = \frac{\left(\frac{\text{л}}{\text{моль}} \right)^{n-1}}{\text{с}}$$

8. В выводе по лабораторной работе записать кинетическое уравнение для изученной реакции с найденными константами n и k .

Данные заносят в таблицу.

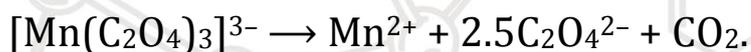
τ , сек	V_τ , мл	V_0 , мл	V_∞ , мл	$c_{\text{OH}_2\text{O}_2}$ л/моль	$c_{\text{тH}_2\text{O}_2}$ л/моль

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ТРИОКСОЛАТ МАРГАНЦА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Фотометрический метод измерения применим для исследования скорости химических реакций в тех случаях, когда исходное вещество окрашено иначе, чем смесь продуктов реакции.

В настоящей работе исследуется распад комплексного иона окрашенного в коричневый цвет, который при взаимодействии с щавелевой кислотой образует ион состава $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Распад комплексного иона происходит под действием света и протекает по уравнению:



Продукты распада бесцветны.

Хотя механизм реакции сложен, зависимость ее скорости от времени подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка. Константу скорости k при данной температуре рассчитывают по кинетическому уравнению реакции первого порядка:

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = kt$$

где c_0 и c_t – начальная и текущая концентрация комплексного иона; t – время реакции.

Концентрацию определяют по изменению оптической плотности во времени. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = \epsilon lc,$$

где D — оптическая плотность, I_0 и I — начальная интенсивность потока электромагнитного излучения и интенсивность потока после прохождения через слой раствора; c — молярная концентрация вещества в растворе; ϵ — молярный коэффициент поглощения; l — толщина слоя раствора.

Таким образом, оптическая плотность раствора пропорциональна его концентрации. Следовательно, отношение концентраций под знаком логарифма в кинетическом уравнении реакции первого порядка можно заменить отношением оптических плотностей:

$$\ln \frac{D_0}{D_t} = kt$$

где D_0 и D_t — оптическая плотность раствора в начальный момент и в момент времени t соответственно.

Таким образом, тангенс угла наклона графика зависимости $\ln \frac{D_0}{D_t}$ от времени t равен константе скорости реакции k .

Для математических расчетов используется формула расчета константы скорости реакции первого порядка:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{D_0}{D_t}$$

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить константу скорости реакции разложения триоксолат марганца методом подстановки и графическим методом

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «КИНЕТИКА»
- Фотоколориметр 470 нм
- Сетевой кабель

- Якорь магнитной мешалки
- Дистанцер
- Извлекатель магнитной мешалки
- Ручной дозатор переменного объема

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Промывалка с дистиллированной водой
- Стакан термостойкий 150 мл
- Стаканы 50-100 мл
- Колба мерная 100 мл – 3 шт.
- Дистиллированная вода
- Водный раствор $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, 0.1 моль/л
- Водный раствор щавелевой кислоты, 0.1 моль/л
- Водный раствор $KMnO_4$, 0.01 моль/л

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Калибровка фотоколориметра.

1. Погрузить датчик в дистиллированную воду (или фон).
2. Зайти в окно калибровки датчика и ввести крутизну ($k=1$) и сдвиг ($b=0$).
3. Дождаться полной стабильности показаний, дрейф показаний не должен превышать $\pm 0,002$
4. Перейти в режим измерение и запомнить текущее показание датчика (например, датчик отображает 0,157).
5. Снова зайти в окно калибровки и ввести в поле сдвиг запомненное показание датчика с обратным знаком (сдвиг $b = - 0,157$).
6. Калибровка закончена.

Обратите внимание, что калибровка должна проводиться в тех же условиях освещенности и температуры, что и проводимый эксперимент, изменение условий освещения

реакционной емкости во время проведения эксперимента приведет к искажению показаний Фотоколориметра.

Рекомендуется проводить калибровку непосредственно перед проведением каждого эксперимента.

Приготовление раствора сульфата марганца 0,1 моль/л.

Навеску $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 2,41 г засыпают в колбу 100 мл и заливают небольшим 40-50 мл объемом дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения и доливают воды до метки. Для безводного сульфата марганца берут навеску массой 1,51 г.

Приготовление раствора щавелевой кислоты 0,1 моль/л.

Навеску щавелевой кислоты массой 0,9 г засыпают в колбу 100 мл и заливают небольшим 40-50 мл объемом дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения и доливают воды до метки.

Приготовление раствора перманганата калия 0,01 моль/л.

Навеску перманганата калия массой 0,158 г засыпают в колбу 100 мл и заливают небольшим 40-50 мл объемом дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения и доливают воды до метки.

ХОД РАБОТЫ

Тщательно промытый стаканчик на 150 мл с магнитной мешалкой устанавливают в термостате. Термостат при этом не используют по назначению и не заполняют дистиллированной водой, поскольку эксперимент проводят при комнатной температуре.

Пипеткой отмеряют 10 мл раствора MnSO_4 и 70 мл раствора щавелевой кислоты HCOOH-COOH . Растворы перемешивают в

стаканчике с помощью магнитной мешалки. Откалиброванный фотоколориметр и термодатчик закрепляют в лапках штативов. Фотоколориметр располагают внутри стакана, так, чтобы он не касался дна и стенок, термодатчик располагают между стенками стакана и термостата, опущенным в воду термостата. Далее датчики соединяют с помощью соединительных проводов с учебно-лабораторным модулем.

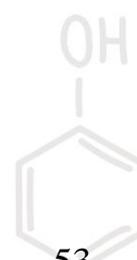
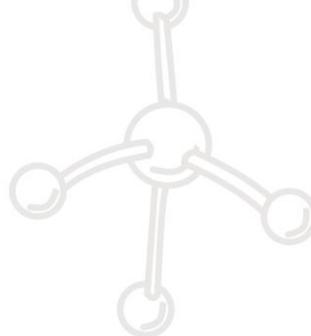
Перед началом эксперимента снимают и записывают отдельно показания фотоколориметра в исследуемом растворе, это значение D_0 .

Выбирают тип эксперимента **Кинетика**. На вкладке **Измерение** задают интервал измерений **30** секунд, а общее количество точек **60**. Устанавливают скорость вращения мешалки на 1-3.

Далее в стаканчик добавляют 20 мл водного раствора перманганата калия. Сразу же после добавления $KMnO_4$ нажимают кнопку **ЗАПИСЬ**.

По завершении записи данных просмотреть результаты измерений можно во вкладке **Таблица** и **График**. Константу скорости при заданной температуре определяют графическим и математическим способом. Исходные данные зависимости оптической плотности раствора от времени можно увидеть во вкладке **Графики**. Результаты измерений записывают в тетрадь или переносят в электронную таблицу Excel, в которой очень удобно обрабатывать экспериментальные данные.

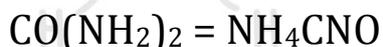
После определения константы скорости реакции сравните данные, полученные графическим и математическим путем. Определите погрешность.



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ МОЧЕВИНЫ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Результаты многочисленных исследований этой реакции указывают на то, что первым этапом разложения мочевины в водных растворах является ее изомеризация — превращение в цианат аммония с последующим переходом из цианата в карбонат и далее — в аммиак и углекислоту:



Реакция превращения цианата в карбонат протекает практически необратимо. Такого рода разложение с заметной скоростью происходит лишь в водных растворах и при повышенных температурах (50°C и более), причем протекает по мономолекулярному механизму. В ходе реакции водный раствор органического вещества $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с ковалентными связями превращается в раствор, диссоциирующей на ионы соли NH_4CNO , поэтому электропроводность его со временем растет. Это дает возможность измерять скорость реакции, так как приращение электропроводности можно считать пропорциональным концентрации конечного продукта. Влиянием присутствия переменного количества мочевины можно пренебречь.

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

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}$$

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.

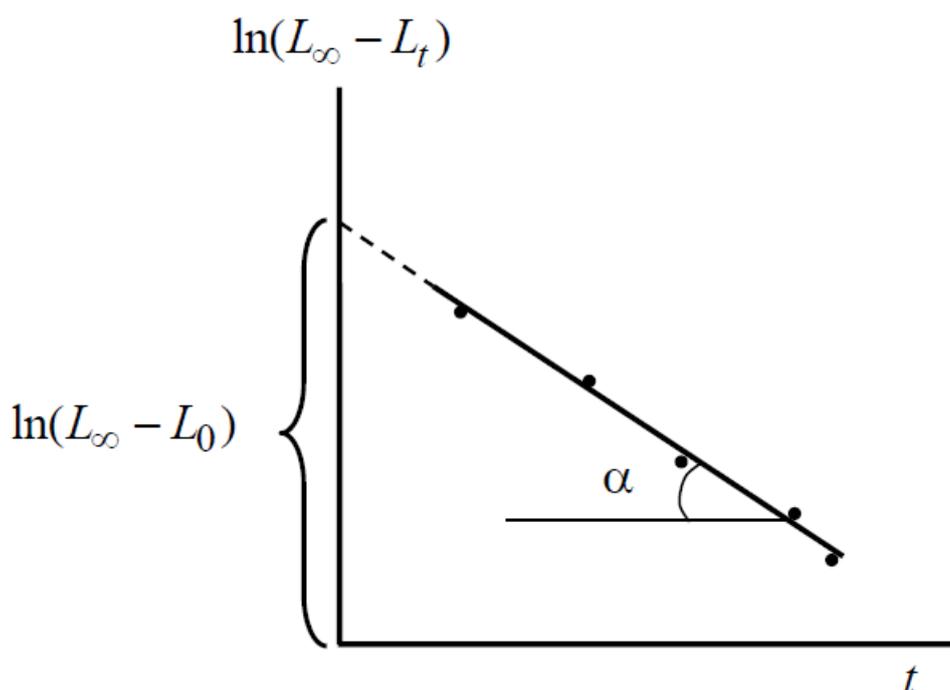
Принимаем, что увеличение электропроводности во времени пропорционально количеству образовавшегося карбоната или количеству прореагировавшей мочевины.

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

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

Величину L_0 непосредственно экспериментально определить не удастся, т. к. от начала реакции до первого измерения проходит некоторое время. Поэтому, величину L_0 находят экстраполяцией, для чего строят график в координатах $\ln(L_\infty - L_t)$ - t и затем вычисляют L_0 .



Линейная зависимость $\ln(L_\infty - L_t) - t$

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 $\ln(L_\infty - L_t) - t$.

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

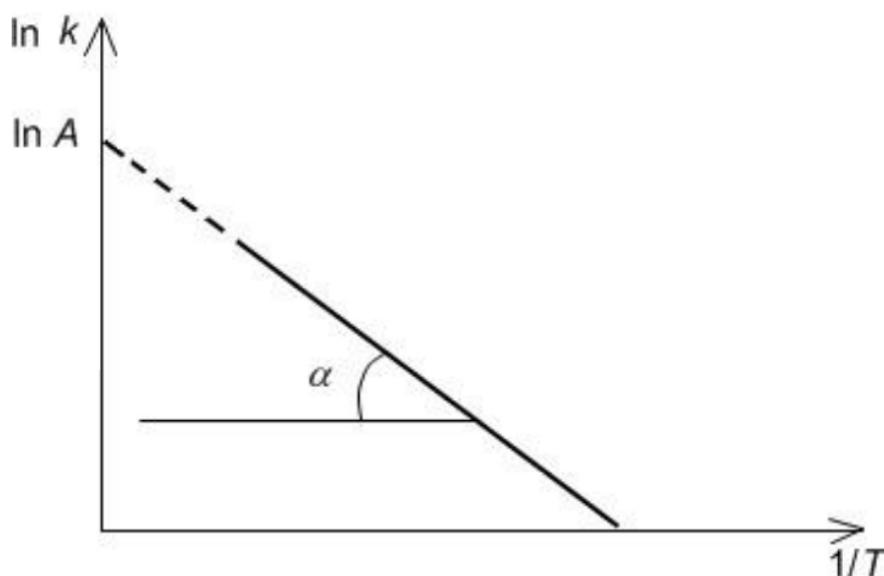
$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}$$

Величины энергии активации и предэкспоненциального множителя A можно также определить графически. Из уравнения

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

следует, что график зависимости $\ln k = f(1/T)$ представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс

равен $-E_a/R$, а пересечение с осью ординат соответствует значению $\ln A$.



Зависимость $\ln k$ от $1/T$

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить величину константы скорости и энергию активации реакции разложения мочевины в водном растворе.

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «КИНЕТИКА»
- Кондуктометрический датчик
- Термодатчик
- Сетевой кабель
- Магнитная мешалка
- Извлекатель магнитной мешалки

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Промывалка с дистиллированной водой
- Стаканчик термостойкий 100 мл
- Дистиллированная вода

- Мочевина кристаллическая
- Лимонная кислота
- Раствор хлорида калия 0,01 моль/л для калибровки

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Перед началом работы кондуктометр калибруют, как описано в Работе №1.

Опыт №1. Определение константы скорости при 50°C

Внутреннюю ёмкость термостата заполняют дистиллированной водой. Объем воды регулируют при помощи резиновой груши так, чтобы при установке стакана на 100 мл внутрь термостата уровень термостатирующей жидкости занимал $\frac{3}{4}$ высоты стакана. В тщательно промытый стаканчик на 100 мл помещают 50 мл дистиллированной воды. Затем в стаканчик помещают магнитную мешалку и устанавливают его внутри термостата учебно-лабораторного модуля в центре его внутренней емкости.

Кондуктометр и термодатчик закрепляют в лапках штативов по центру стакана так, чтобы они не касались его дна. Далее датчики соединяют с помощью соединительных проводов с учебно-лабораторным модулем.

Выбирают тип эксперимента **Кинетика**.

Затем термостат выставляют на температуру 53-54°C и включают мешалку на скорость 1 или 2. На вкладке **Измерение** задают интервал измерений **2 минуты**, а общее количество точек **30**.

По достижении заданной температуры, которую контролируют с помощью термодатчика, в стаканчик добавляют навеску мочевины 1 г и 0,1-0,15 г лимонной кислоты в качестве катализатора. Сразу же после добавления реактивов нажимают кнопку **ЗАПИСЬ**. По завершении записи данных просмотреть

результаты измерений можно во вкладке **Таблица** или **График**. Исходные данные зависимости удельной электропроводности раствора от времени можно увидеть во вкладке **Таблица**. Результаты измерений записывают в тетрадь или переносят в электронную таблицу Excel, в которой очень удобно обрабатывать экспериментальные данные. Константу скорости при заданной температуре определяют графическим способом

Опыт №2. Определение константы скорости при 70°C.

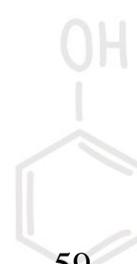
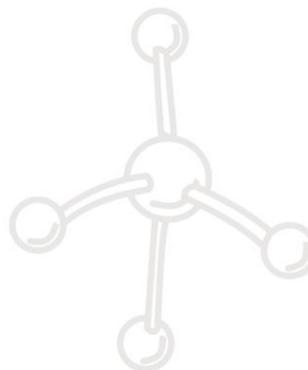
В опыте №2 проводят эксперимент по методике, указанной в опыте №1, но вместо температуры 53-54°C в термостате задают температуру 73-74°C.

По окончании измерений определяют константу скорости при второй температуре графическим способом. По двум известным константам скорости при двух температурах аналитически рассчитывают энергию активации реакции.

Чтобы довести реакцию практически до конца и определить L_∞ , температуру в термостате поднимают до 95°C и выдерживают раствор при этой температуре в течение одного часа. Затем охлаждают раствор до первоначальной температуры и определяют его электрическую проводимость.

Результаты записывают в таблицу.

t, мин	L_t , мСм/м	$L_\infty - L_t$, мСм/м	$\ln(L_\infty - L_t)$	k, мин ⁻¹



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИОМОЧЕВИНЫ С КРАСНОЙ КРОВЯНОЙ СОЛЬЮ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

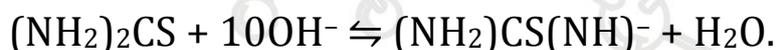
КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Реакция окисления тиомочевины ионами гексацианоферрата (III) может быть описана следующим уравнением:



Скорость этой реакции зависит от концентрации гидроксид-ионов, что свидетельствует об образовании промежуточной енольной формы. В связи с чем предлагается следующий механизм:

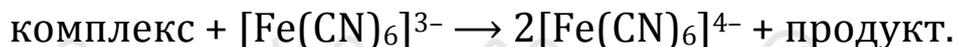
Первая обратимая стадия — образование енольного промежуточного аниона, скорость зависит от природы восстановителя:



Вторая стадия — образование промежуточного комплекса с окислителем:



Третья стадия — превращение промежуточного комплекса в конечный продукт реакции или следующий промежуточный продукт, который сразу переходит в конечный продукт:



Скорость последней стадии значительно больше предыдущих. Сделав предположение, что концентрация промежуточного енольного аниона NH_2CSNH^- стационарна, в соответствии с методом стационарных концентраций получают

$$\frac{dc_{\text{NH}_2\text{CSNH}^-}}{dt} = \bar{k}_1 c_{(\text{NH}_2)_2\text{CS}} c_{\text{OH}^-} - \bar{k}_1 c_{\text{NH}_2\text{CSNH}^-} - k_2 c_{\text{NH}_2\text{CSNH}^-} c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = 0$$

$$c_{\text{NH}_2\text{CSNH}^-} = \frac{\bar{k}_1 c_{(\text{NH}_2)_2\text{CS}} c_{\text{OH}^-}}{\bar{k}_1 + k_2 c_{\text{NH}_2\text{CSNH}^-} c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}$$

Скорость реакции также может быть выражена через концентрацию гексацианоферрата (III):

$$-\frac{dc_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{dt} = k_2 c_{\text{NH}_2\text{CSNH}^-} c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} + k_3 c_{\text{комплекс}} c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}$$

В реакции окисления тиомочевины лимитирующей является вторая стадия, поэтому уравнение для скорости реакции можно представить в виде

$$-\frac{dc_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{dt} = \frac{2\bar{k}_1 k_2}{\bar{k}_1} c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} c_{\text{OH}^-} c_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}$$

Таким образом, окисление тиомочевины щелочным раствором, содержащим ионы гексацианоферрата (III), условно характеризуется первым порядком по каждому из участников реакции.

Поскольку вторая стадия представляет собой взаимодействие двух отрицательно заряженных ионов, скорость ее зависит от ионной силы раствора и диэлектрической постоянной среды.

Так как на скорости окисления обоих соединений сильно влияет концентрация щелочи, кинетические закономерности этих реакций изучают при постоянном значении pH, которое поддерживают при помощи буферного раствора, обеспечивающего pH=11.

Важное значение при изучении кинетики указанных реакций имеет тот факт, что процессы идут с заметной скоростью при нагревании выше 30°C и замедляются при

снижении температуры. Протекание реакции легко контролируется по изменению концентрации ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в растворе при помощи фотоколориметрического метода измерения: ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, в отличие от $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, не поглощает электромагнитное излучение в области 400...450 нм.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить константу скорости окисления тиомочевины ионами гексацианоферрата (III) в щелочном растворе

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «КИНЕТИКА»
- Сетевой кабель
- Фотоколориметр 470 нм
- Термодатчик
- Якорь магнитной мешалки
- Дистанцер
- Извлекатель магнитной мешалки
- Ручной дозатор переменного объема
- Соединительные провода к датчику
- Штативы и лапки штатива

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Промывалка с дистиллированной водой
- Стакан 100 мл
- Колба мерная 50 мл – 6 шт.
- Колба мерная 100 мл – 3 шт.
- Колба мерная 500 мл
- Пипетка градуированная 10 мл
- Дистиллированная вода
- Водный раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 0.01 моль/л
- Водный раствор тиомочевины, 0.01 моль/л

- Карбонат натрия
- Гидрокарбонат натрия или тетраборат натрия
- Гидроксид натрия

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Приготовление 0.01 моль/л раствора гексацианоферрата III калия.

Навеску гексацианоферрата III калия массой 0,33 г вносят в мерную колбу 100 мл и растворяют в небольшом объеме буферного раствора pH=11, после растворения доводят буферным раствором до метки.

Приготовление 0.01 моль/л раствора тиомочевины.

Навеску тиомочевины массой 0,076 г вносят в мерную колбу 100 мл и растворяют в небольшом объеме буферного раствора pH=11, после растворения доводят буферным раствором до метки.

Приготовление буферного раствора pH=11.

В качестве буферного раствора может использоваться **карбонатный буфер** $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$. Для приготовления карбонатного буфера в мерную колбу 500 мл вносят 25 г карбоната натрия и 4,2 г гидрокарбоната натрия. Вливают 200-250 мл воды и перемешивают до растворения солей, затем доводят водой до метки.

Также можно использовать **боратный буферный раствор**. Для его приготовления в мерную колбу 500 мл вливают 13,5 мл 0,05М раствора тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и доливают до метки 0,05М раствором карбоната натрия. Полученный раствор имеет pH=11.

Опыт №1. Построение градуировочной характеристики.

Перед началом работы фотоколориметр калибруют, как указано в Работе №3. В качестве фонового калибровочного

раствора используют нагретый до 40°C в термостате буферный раствор pH 11.

В мерных колбах (объемом 50 мл) готовят серию стандартных растворов $K_3[Fe(CN)_6]$ (1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 3×10^{-4} , 4×10^{-4} , 5×10^{-4} , 6×10^{-4} моль/л) разбавлением исходного 0.01 М раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ буферным раствором.

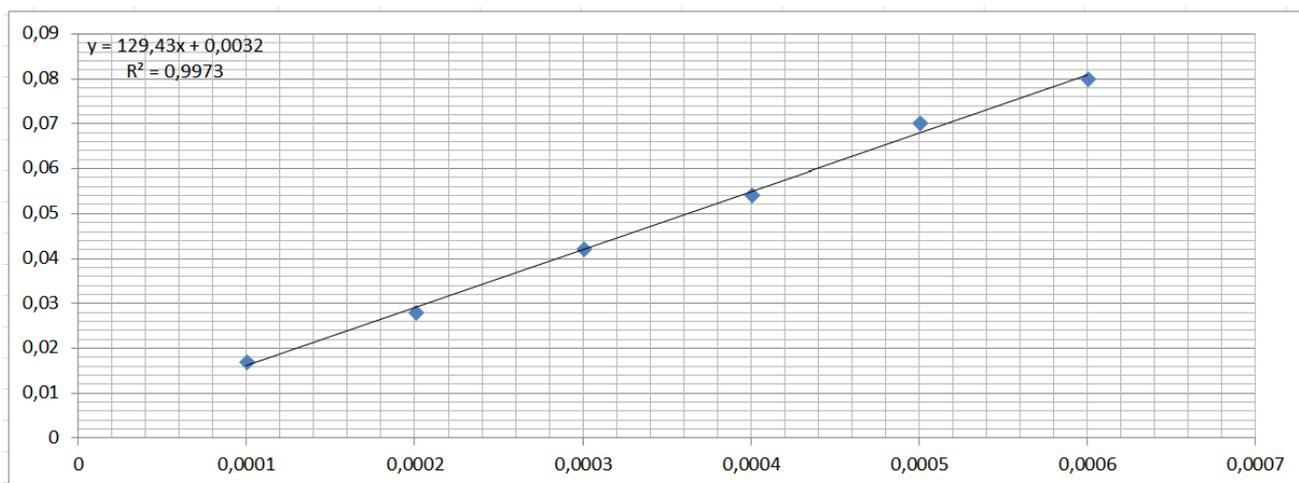
Проводят измерение оптической плотности стандартов.

Обратите внимание, что для большей достоверности результатов, измерение оптической плотности градуировочных растворов должно проводиться в тех же условиях освещенности, что и исследуемый раствор. Так как измерение будет проходить внутри термостата, то и измерение градуировочных растворов проводят внутри термостата.

Результаты измерений оформляют в виде таблицы.

№	$C_{нач}$, моль/л	D
1	1.0×10^{-4}	
2	2.0×10^{-4}	
3	3.0×10^{-4}	
4	4.0×10^{-4}	
5	5.0×10^{-4}	
6	6.0×10^{-4}	

Затем строят график зависимости оптической плотности от концентрации. Накладывают на графике прямую линию тренда с величиной достоверности не менее $R^2=0,99$, а также выводят на график уравнение линейной зависимости для упрощения дальнейших расчетов.



Пример градуировочного графика

В дальнейшем, для определения концентрации, соответствующие c_0 , c_t и c_∞ проводят отрезок, соответствующий оптической плотности к графику и определяют концентрацию по оси абсцисс.

Или подставляют значение оптической плотности в уравнение и вычисляют математически, где $D=y$, $c=x$.

Опыт №2. Снятие кинетических данных.

Внутреннюю емкость термостата заполняют дистиллированной водой. Объем воды регулируют при помощи резиновой груши так, чтобы при установке стакана 50 мл внутрь термостата уровень термостатирующей жидкости занимал $\frac{3}{4}$ высоты стакана. В тщательно промытый стаканчик на 50 мл помещают 40 мл раствора тиомочевины. Затем в стаканчик помещают магнитную мешалку и устанавливают его внутри термостата учебно-лабораторного модуля в центре его внутренней емкости. Фотоколориметр и термодатчик закрепляют в лапках штативов, фотоколориметр, откалиброванный по нагретому буферному раствору, помещают в стакан с раствором тиомочевины, так, чтобы он не касался дна и стенок, термодатчик погружают в воду между стенками стакана и термостата. Далее датчики соединяют с помощью соединительных проводов с учебно-лабораторным модулем.

Включают нагрев термостат на 43-44°C и перемешивание на 1-2 скорость. Одновременно в термостате нагревают пробирку с 10-15 мл гексацианоферрата III калия. Растворы выдерживают 5-7 минут до температуры 40°C.

Спустя 5-7 минут когда растворы нагреются, наблюдают показания фотоколориметра, при необходимости еще раз калибруют.

Выбирают тип эксперимента **Кинетика**.

На вкладке **Измерение** задают интервал измерений **5 секунд**, а общее количество точек **50**.

Затем в стаканчик добавляют нагретого в пробирке 2 мл раствора гексацианоферрата (III) калия. Сразу же после добавления нажимают кнопку **ЗАПИСЬ**.

Дожидаются увеличения оптической плотности, для 2 мл гексацианоферрата (III) калия это соответствует примерно 0,8-0,15 и порядка 5 точек измерений. Снимают и записывают показания фотоколориметра, которые будут соответствовать исходной точке D_0 , по которой определяют исходную концентрацию по графику или по уравнению графика.

Затем добавляют 0,07-0,1 г сухого гидроксида натрия для ускорения реакции. После добавления гидроксида реакция будет идти очень быстро.

***Примечание.** В процессе реакции выделяется некоторое количество углекислого газа, который может забивать пузырьками чувствительный элемент фотоколориметра. В случае если фотоколориметр начинает искажать результаты или результаты резко нелинейно изменяются в течение короткого времени (каждые 2 измерения), то допускается быстро вынуть датчик из раствора и снова опустить, чтобы убрать пузырьки. Можно также слегка постучать по металлической части датчика карандашом или стеклянной палочкой, чтобы убрать пузырьки.*

По завершении записи данных просмотреть результаты измерений можно во вкладке **Таблица**.

Константу скорости при заданной температуре определяют графическим и математическим способом, затем сравнивают полученные данные. Результаты измерений записывают в тетрадь или переносят в электронную таблицу Excel, в которой удобно обрабатывать экспериментальные данные.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

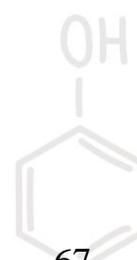
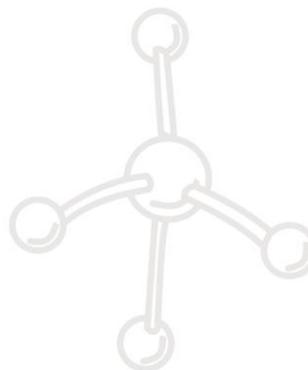
Переводят полученные данные оптической плотности в соответствующую концентрацию.

Поскольку концентрация гидроксид-ионов в ходе реакции практически не изменяется, а количество тиомочевины на порядок больше количества $K_3[Fe(CN)_6]$, содержание тиомочевины можно считать постоянным и константу скорости вычислить по уравнению для реакций первого порядка:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_t}$$

Полученные данные заносят в таблицу.

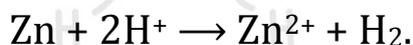
t, сек	D_t	D_0	c_t	c_0	k, сек ⁻¹



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ЛАТУНИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В лабораторной работе изучают кинетику реакции взаимодействия латуни с соляной кислотой, с соляной кислотой реагирует цинк, содержащийся в латуни. Эта реакция является гетерогенной и протекает на границе раздела фаз металл-раствор. Уравнение химической реакции имеет вид:



Скорость гетерогенной реакции w определяется как количество прореагировавшего вещества dn в единицу времени dt на единицу площади поверхности раздела фаз.

$$w = \frac{dn}{dt} \frac{1}{S}$$

При постоянной температуре зависимость скорости реакции металла с кислотой от концентрации кислоты в растворе c_k определяется уравнением:

$$w = kc_k^n$$

где n — порядок реакции по кислоте.

Для измерения скорости удобно использовать металлические пластины, так как возможно точное определение площади их поверхности, причем величина этой площади практически не изменяется по ходу реакции.

Кислота берется в многократном избытке по сравнению с количеством металла, для того чтобы её концентрация оставаясь практически постоянной. Реакцию металла с кислотой проводят в конической колбе с газоотводной трубкой соединенной с датчиком объема.

В ходе эксперимента измеряют объем выделяющегося водорода. По графической зависимости количества образовавшегося водорода от времени определяют скорость реакции для заданной концентрации кислоты. Затем повторяют эксперименты с другими концентрациями кислоты и по полученным зависимостям определяют частный порядок по соляной кислоте.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

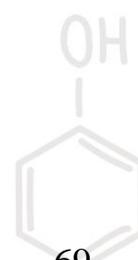
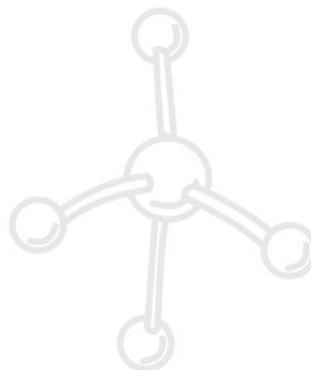
Определить скорость реакции растворения латуни в соляной кислоте и частный порядок реакции по соляной кислоте.

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «КИНЕТИКА»
- Сетевой кабель
- Ручной дозатор переменного объема
- Датчик объёма газа
- Якорь магнитной мешалки
- Силиконовые шланги

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Промывалка с дистиллированной водой
- Колба коническая
- Стакан 100 мл
- Колба мерная 100 мл
- Водный раствор HCl, 4 моль/л
- Латунные пластинки
- Пробка с газоотводной трубкой



ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Калибровка датчика объема.

Перед началом работы датчик объема калибруют согласно инструкции, как описано в работе №2.

Приготовление раствора соляной кислоты 4 моль/л.

В мерную колбу 100 мл налить 20-30 мл дистиллированной воды, затем отмерить пипеткой или дозатором 34,3 мл соляной кислоты (36%, 1,18 г/мл) и слить в колбу с водой, перемешать и долить дистиллированной водой до метки.

Опыт №1. Растворение латуни в кислоте с концентрацией 4 моль/л.

Перед началом работы определяют титрованием точную концентрацию гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина. Для этого отбирают 10 мл приготовленного раствора в коническую колбу и оттитровывают 0,1 моль/л соляной кислотой до исчезновения окраски. Концентрацию щелочи рассчитывают по формуле:

Пластинку измеряют с помощью линейки, по её размерам рассчитывают площадь поверхности (поверхностью на торцах пластины пренебрегают).

Датчик объема закрепляют в лапке штатива, колбу помещают в термостат, термостат при этом не заполняют водой, реакции будут проходить при комнатной температуре. Датчик соединяют с помощью соединительного провода с учебно-лабораторным модулем.

Выбирают тип эксперимента **Кинетика**. На вкладке **Измерение** задают интервал измерений **10** секунд, а общее количество точек **30**.

На дно колбы устанавливают якорь магнитной мешалки и задают скорость вращения 1-2, ручным дозатором переменного объёма или пипеткой набирают 20 мл 4М HCl и переносят в

колбу. Соединяют газоотводную трубку с датчиком объема силиконовым шлангом.

Затем в колбу добавляют пластинку латуни, быстро и плотно закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Этот момент считают началом опыта. Сразу же после соединения шланга с пробиркой нажимают кнопку **ЗАПИСЬ**. По завершении записи данных просмотреть результаты измерений можно во вкладке **Таблица**.

Опыт №2. Растворение латуни в кислоте с концентрацией 2 моль/л.

Во втором опыте повторяют эксперимент согласно опыту №1, разбавляя кислоту в два раза. Взять 10 мл 4 М HCl и 10 мл дистиллированной воды.

Опыт №3. Растворение латуни в кислоте с концентрацией 1 моль/л.

Во втором опыте повторяют эксперимент согласно опыту №1, разбавляя кислоту в четыре раза. Смешивают 5 мл 4 М HCl и 15 мл дистиллированной воды.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

Количество выделившегося водорода рассчитывают по уравнению состояния идеального газа:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{pV}{RT}$$

После пересчета объема газа в количество вещества строят график в координатах $n(t)$. По линейному участку этого графика определяют скорость реакции:

$$w = \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} \cdot \frac{1}{S}$$

Для определения порядка реакции используют данные скоростей реакции при различных концентрациях кислоты.

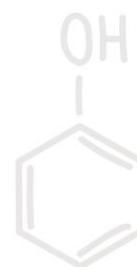
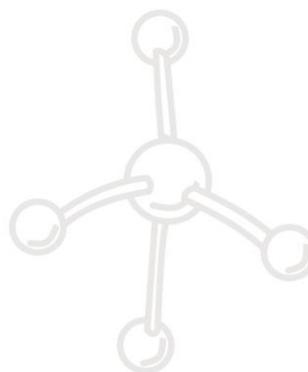
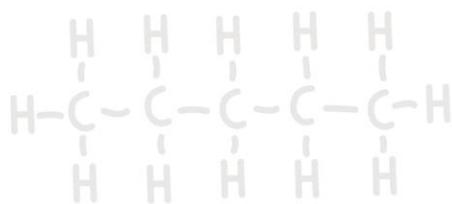
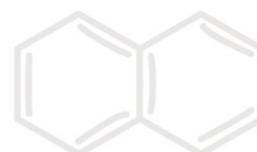
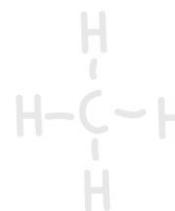
$$\frac{w_2}{w_1} = \left(\frac{C_{к,2}}{C_{к,1}} \right)^n$$

Откуда,



$$\ln \frac{w_2}{w_1}$$

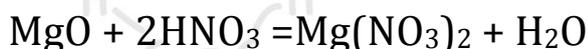
$$n = \frac{\ln \frac{w_2}{w_1}}{\ln \frac{C_{к,2}}{C_{к,1}}}$$



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Растворение карбонатов и оксидов металлов в минеральных кислотах протекает как гетерогенная кинетически необратимая реакция:



За ходом этих процессов удобно следить, определяя изменение концентрации кислоты в жидкой фазе по мере растворения брикета, приготовленного из соответствующего карбоната или оксида. Опытным путем установлено, что скорость этих гетерогенных реакций w пропорциональна первой степени молярной объемной концентрации кислоты в растворе c_k , т.е.

$$w = kc_k$$

где k – константа скорости исследуемой гетерогенной реакции.

По определению

$$w = -\frac{V}{sv} \frac{dc_k}{dt}$$

где V – объем раствора кислоты; s – площадь поверхности брикета; v – стехиометрический коэффициент кислоты в исследуемой реакции.

Из этих уравнений следует, что

$$-\frac{dc_k}{dt} = k \frac{Sv}{V} c_k$$

Разделяя переменные и интегрируя полученное уравнение без пределов при $S = \text{const}$ и $V = \text{const}$, получим

$$\ln \frac{c_0}{c_k} = k \frac{V}{Sv} \tau$$

Из последнего соотношения видно, что график зависимости логарифма концентрации кислоты от времени представляет собой прямую линию, по угловому коэффициенту которой, можно найти константу скорости растворения карбонатов или окислов металлов в минеральных кислотах исследуемой гетерогенной реакции.

Таким образом, для нахождения константы скорости гетерогенной реакции растворения карбонатов и окислов металла в минеральных кислотах необходимо знать объем раствора кислоты V , величину поверхности растворяемого образца S и экспериментально проследить за изменением концентрации кислоты во времени.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить константу скорости реакции взаимодействия карбоната кальция с соляной кислотой различной концентрации.

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «КИНЕТИКА»
- Сетевой кабель
- Фиксатор брикета с магнитной мешалкой
- Ручной дозатор переменного объема

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Водный раствор HCl , 0.2 моль/л
- Водный раствор NaOH , 0.005 моль/л
- Карбонат кальция
- Этанол

- Крахмал
- Спиртовой раствор фенолфталеина 0,1%
- Стакан на 150 мл
- Мерная колба 100 мл – 2 шт.
- Бюретка 25 мл
- Мерный цилиндр
- Коническая колба 100 мл
- Промывалка с дистиллированной водой
- Штатив с лапками для титрования

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Спиртовой раствор фенолфталеина готовят аналогично работе №1.

Приготовление раствора соляной кислоты 0,2 моль/л.

В мерную колбу 100 мл налить 20-30 мл дистиллированной воды, затем отмерить пипеткой или дозатором 1,72 мл соляной кислоты (36%, 1,18 г/мл) и слить в колбу с водой, перемешать и долить дистиллированной водой до метки.

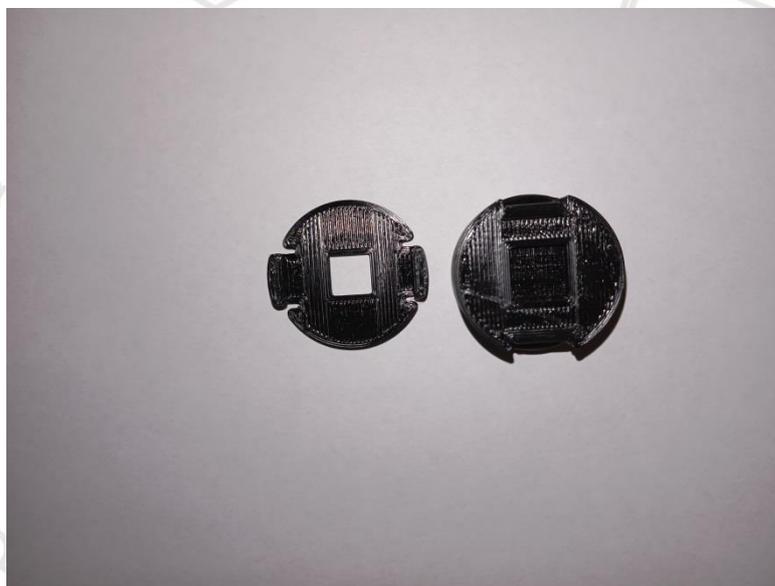
Приготовление раствора гидроксида натрия 0,005 моль/л.

Навеску гидроксида натрия массой 0,02 г растворить в небольшом количестве дистиллированной воды переместить в мерную колбу 100 мл и долить водой до метки. Или использовать стандарт-титр NaOH 0,1N. Перед началом работы раствор разбавляют в 20 раз для получения концентрации 0,005M.

Приготовление брикетов карбоната кальция.

Смешивают в пропорции 1:3 крахмал и карбонат кальция соответственно, доливают по каплям несколько миллилитров горячей воды, так чтобы образовался мокрый липкий порошок и тщательно перемешивают. Снимают крышку фиксатора (см рисунок ниже) и запрессовывают ложкой или шпателем смесь в ячейку фиксатора так, чтобы смесь оказалась вровень с

поверхностью, слегка прижимают для фиксации, защелкивают крышку обратно и оставляют на 5 минут для застывания на воздухе.



Фиксатор брикета со снятой крышкой

Опыт №1. Изучение кинетики при концентрации кислоты 0.02 моль/л.

Стакан на 150 мл устанавливается внутри термостата. Однако термостат при этом не заполняется дистиллированной водой и выполняет только функцию перемешивания с помощью магнитной мешалки, в роли которой служит специальное устройство с фиксатором брикета с карбонатом кальция.

Затем в стакан на 150 мл помещается 90 мл дистиллированной воды и 10 мл водного раствора кислоты с исходной концентрацией 0.2 моль/л. Таким образом, в стакане получится 100 мл раствора кислоты с концентрацией 0.02 моль/л. Измерение объемов при этой процедуре удобно проводить с помощью мерного цилиндра.

Перед началом работы определяют точную концентрацию полученного раствора соляной кислоты (C_{HCl}) титрованием в присутствии фенолфталеина. Для этого до начала реакции

отбирают 2-5 мл приготовленного раствора HCl в коническую колбу и оттитровывают при помощи бюретки 0,005 моль/л раствором NaOH до появления не исчезающей окраски при внесении последней капли. Концентрацию кислоты рассчитывают по формуле:

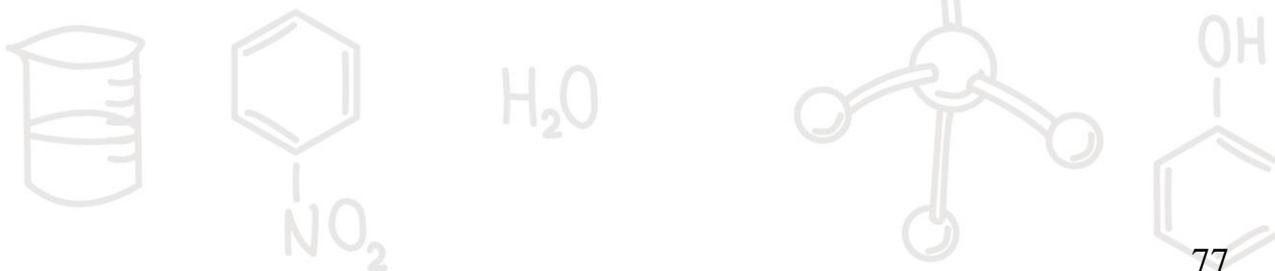
$$c_k = c_{щ} \frac{V_{щ}}{V_k}$$

где $V_{щ}$ – объем раствора щелочи, израсходованного на титрование пробы, л; V_k – объем пробы, л; c_k и $c_{щ}$ – молярные концентрации кислоты и щелочи в используемых при титровании растворах, моль/л.

После определения точной концентрации кислоты в стакан помещают фиксатор с приготовленным брикетом карбоната кальция. Поверхность образца измеряется с помощью масштабной линейки до начала опыта и вычисляется площадь поверхности.

С этого момента начинается отсчет времени химической реакции. С помощью пипетки периодически производится отбор проб кислоты (по 2 мл каждые 10 минут в течение 40 минут, т.е. всего четыре пробы). Концентрация кислоты в рабочем растворе определяется путем титрования проб раствором щелочи известного состава. Расчет концентрации кислоты ведут по формуле выше. Данные записывают в столбец с_{HCl}.

Небольшая величина начальной концентрации кислоты в рабочем растворе позволяет пренебречь изменением поверхности образца в ходе реакции. Опыт ведется до уменьшения концентрации кислоты по сравнению с начальным значением в 3–4 раза (обычно 30...50 минут).



Опыт №2. Изучение кинетики при концентрации кислоты 0.04 моль/л.

Перед началом работы определяют точную концентрацию полученного раствора соляной кислоты титрованием в присутствии фенолфталеина. Далее эксперимент повторяют при концентрации кислоты 0.04 моль/л.

Опыт №3. Изучение кинетики при концентрации кислоты 0.06 моль/л.

Перед началом работы определяют точную концентрацию полученного раствора соляной кислоты титрованием в присутствии фенолфталеина. И затем проводят опыт при концентрации кислоты 0.06 моль/л.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

Для каждой концентрации заполняется таблица.

t, мин	c_{HCl} , моль/л	$\ln \frac{c_{0HCl}}{c_{tHCl}}$	k, мин ⁻¹	w, моль·м ⁻² ·с ⁻¹
0				
10				
20				
30				
40				

По табличным данным строятся графики в координатах $\ln \frac{c_{0HCl}}{c_{tHCl}} - t$. Определение констант скоростей реакции производится графическим и математическим методом.

Сравнить полученные данные по константе скорости реакции и по скорости реакции. Сделать вывод о зависимости скорости реакции от концентрации кислоты.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕНОВОГО СО ЩЕЛОЧЬЮ МЕТОДОМ ФОТОМЕТРИИ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Реакция взаимодействия малахитового зеленого с щелочью относится к категории необратимых реакций. Отвечающее ей кинетическое уравнение, найденное опытным путем, выглядит следующим образом:

$$w = k c_{\text{щ}} c_{\text{к}}$$

где w – скорость реакции; k – константа скорости; $c_{\text{щ}}$ и $c_{\text{к}}$ — молярные объемные концентрации щелочи и красителя в системе.

Реакцию обычно проводят при $c_{\text{к}} \ll c_{\text{щ}}$, т.е. при большом избытке щелочи. Понятно, что в этом случае концентрация щелочи в рабочем растворе практически не меняется во времени, оставаясь равной начальной ее концентрации $c_{\text{щ},0}$. Обозначив $k c_{\text{щ},0}$ через k' , можно несколько упростить исходное уравнение:

$$w = k' c_{\text{к}}$$

Выражая w и $c_{\text{к}}$ через глубину протекания x исследуемой реакции, получим:

$$\frac{dx}{dt} = k'(c_{\text{к},0} - x)$$

Разделение переменных в этом уравнении и его интегрирование приводят к следующему выражению:

$$\ln(c_{\text{к},0} - x) = -k' \tau + \ln c_{\text{к},0}$$

Таким образом, по графику зависимости логарифма концентрации красителя от времени можно найти константу скорости исследуемой реакции.

Определение концентрации окрашенного вещества в растворе удобно производить фотометрическим методом. Для этого необходимо выразить концентрацию красителя через оптическую плотность D раствора.

В соответствии с законом Ламберта – Бера

$$D = \epsilon l c_k,$$

где ϵ – мольный показатель поглощения излучения; l – длина оптического пути.

Данное соотношение выполняется для водных растворов красителя в интервале от 0 до 1×10^{-5} моль/л.

После подстановки в полученное уравнение значений c_k и $c_{k,0}$, получим:

$$\ln D = -k' \tau + \ln D_0.$$

Полученное уравнение позволяет найти величину k' по опытными данным, используя график зависимости $\ln D$ от времени. Для этого необходимо найти угловой коэффициент прямой линии, соединяющей экспериментально полученные точки:

$$k' = \frac{\ln D_1 - \ln D_2}{\tau_2 - \tau_1}$$

где τ_1 , $\ln D_1$ и τ_2 , $\ln D_2$ – координаты двух произвольно выбранных точек на прямой.

Если известна начальная концентрация щелочи в растворе, то константа скорости вычисляется по формуле:

$$k = \frac{k'}{c_k}$$

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить константу скорости реакции малахитового зеленого со щелочью и энергию активации методом фотоколориметрии.

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «КИНЕТИКА»
- Фотоколориметр 660 нм
- Термодатчик
- Сетевой кабель
- Магнитная мешалка
- Извлекатель магнитной мешалки
- Дистанцер
- Ручной дозатор переменного объема

РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Промывалка с дистиллированной водой
- Стакан 100 мл
- Колба мерная 100 мл – 2 шт.
- Дистиллированная вода
- Водный раствор NaOH, 0.1 моль/л
- Водный раствор малахитового зеленого, 0,002 моль/л
- Водный раствор этанола 20%

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Приготовление раствора гидроксида натрия 0,1 моль /л.

Навеску NaOH массой 0,4 г насыпают в мерную колбу 100 мл, растворяют в небольшом количестве воды и доливают водой до метки.

Приготовление раствора малахитового зеленого 0,002 моль/л.

Навеску малахитового зеленого массой 0,073 г насыпают в мерную колбу 100 мл, наливают небольшое количество 20%-ного раствора этанола, перемешивают до растворения индикатора, затем доливают водой до метки.

Калибровка Фотоколориметра.

Фотоколориметр калибруют аналогично алгоритму, описанному в работе №3. Калибровочным раствором берут 0,1М раствор гидроксида натрия, нагретый до 40°C в опыте №1 и до 50°C в опыте №2. Рекомендуется калибровать сначала по дистиллированной воде, затем погрузить фотоколориметр в раствор перед началом опыта, обнулить показания сдвига, подождать нагрева до нужной температуры (7-10 минут) и еще раз откалибровать по гидроксиду натрия в условиях аналогичных эксперименту, а затем добавить раствор малахитового зеленого.

Опыт №1. Определение константы скорости при 40°C.

Внутреннюю емкость термостата заполняют дистиллированной водой. Объем воды регулируют при помощи резиновой груши так, чтобы при установке стакана на 100 мл внутрь термостата уровень термостатирующей жидкости занимал $\frac{3}{4}$ высоты стакана. В тщательно промытый стаканчик на 100 мл помещают раствор гидроксида натрия 70-80 мл. Затем в стаканчик помещают магнитную мешалку и устанавливают его внутри термостата учебно-лабораторного модуля в центре его внутренней емкости.

Фотоколориметр и термодатчик закрепляют в лапках штативов. Фотоколориметр погружают в раствор гидроксида натрия, а термодатчик – в дистиллированную воду между стенок стакана и термостата. Далее датчики соединяют с помощью соединительных проводов с учебно-лабораторным модулем.

Выбирают тип эксперимента **Кинетика**.

Затем термостат выставляют на температуру 43-44°C и включают мешалку на скорость 1 или 2. На вкладке **Измерение** задают интервал измерений **3** секунды, а общее количество точек **30**.

По достижении заданной температуры, которую контролируют с помощью термодатчика, в стаканчик добавляют 4 мл раствора малахитового зеленого. Сразу же после добавления красителя нажимают кнопку **ЗАПИСЬ**.

Реакция протекает очень быстро, продукты реакции придают раствору мутно-белый цвет, что может исказить результаты фотоколориметра. При необходимости проводят повторную калибровку датчика после окончания опыта и заново измеряют оптическую плотность раствора после окончания реакции.

Примечание. Обязательно убедитесь, что начался обратный отсчет времени!

По завершении записи данных просмотреть результаты измерений можно во вкладке **Таблица** или **График**. Константу скорости при заданной температуре определяют графическим и математическим способом. Исходной точкой D_0 считают максимальную величину по данным фотоколориметра (обычно это 2-3 точка, более ранние точки с меньшей оптической плотностью отбрасывают). Результаты измерений записывают в тетрадь или переносят в электронную таблицу Excel, в которой удобно обрабатывать экспериментальные данные.

Опыт №2. Определение константы скорости при 50°C.

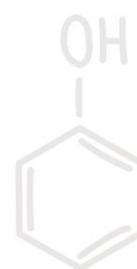
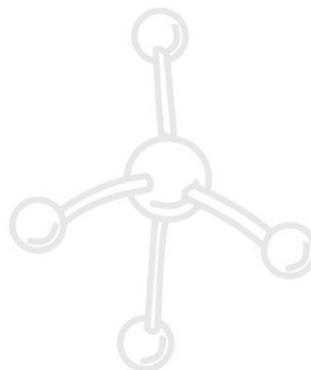
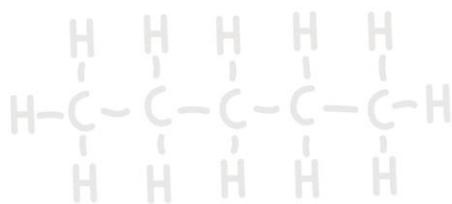
В опыте №2 проводят эксперимент по методике, указанной в опыте №1, но вместо температуры 43-44°C в термостате задают температуру 53-54°C.

По окончании измерений данные вносят в таблицу.

t,сек	D _t	D ₀	ln D ₀ /D _t	k _{теор}	lnk	1/t	E _a
	H ₂ O						

Определяют константу скорости при второй температуре графическим в координатах $\ln \frac{D_0}{D_t}$ от t и математическим способом. По двум известным константам скорости при двух температурах графически в координатах $\ln k_{\text{средняя}}$ от $\frac{1}{t}$ и аналитически рассчитывают энергию активации реакции (аналогично работе №4). Для расчета энергии активации температуру берут 313,15К для 40°C и 323,15К для 50°C.

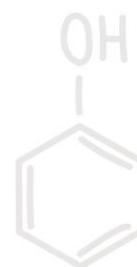
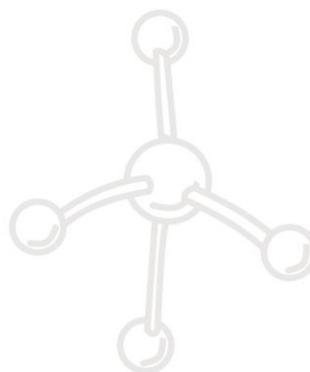
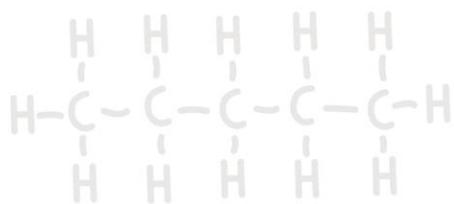
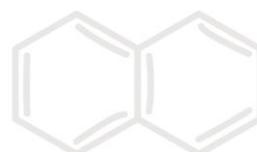
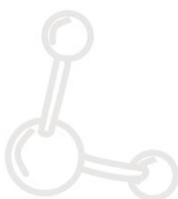
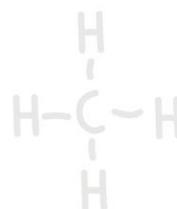
$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}$$



СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Архипова А.В. Химическая кинетика и равновесие. / А.В.Архипова; Нижегород. гос. тех. ун-т. – Н.Новгород, 2009. – 262 с.
2. Задачи практикума по физической химии Определение кинетических характеристик реакции гидролиза сложного эфира в щелочной среде кондуктометрическим методом. Методическая разработка для студентов, выполняющих лабораторные работы в практикуме по физической химии / А.В. Леванов, М.В. Жирякова, Л.А. Тифлова, Г.М. Русакова, Е.В. Скокан, - М.: МГУ, 2017. – 23 с.
3. Использование кондуктометрии для определения физико-химических констант [Электронный ресурс]: Материалы для практической работы / Степановских Е.И. – Екатеринбург: Информационный портал УрФУ, 2021. – 23 с.
4. Лабораторные работы по физической химии: Методические указания /Сост.: А.И. Мишустин, К.Ф. Белоусова. Под ред. А.М. Большакова. Федер. агентство по образованию, Моск. гос. ун-т инж. экологии, ф-т экологии и природопользования, каф. «Общая и физическая химия». — М.: МГУИЭ, 2009.
5. Химическая кинетика [Электронный ресурс]: лаб. практикум / С. Л. Дидух, А. В. Чубаров, Н. В. Белоусова. – Электрон. дан. (2 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2009.
6. Химическая кинетика: Метод указ./Сост. И.В. Летенкова, – Великий Новгород, 2014. – 50 с.
7. Химическая кинетика: метод. указания / сост.: И.А Платонов, И.Ю. Рощупкина, Ю.Б. Мышенцева, Е.Н. Тупикова. – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2012. – 32 с.

8. Химическая кинетика: учебное пособие / Н.К. Булатов, А.Б. Лундин, Ю.Н. Макурин, Е.И. Степановских, Л.А. Брусницына, Т.А. Петухова. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2007. – 81 с.





НПО УНИТЕХ

Получать знания легко!

 npounitech.ru

Научно-производственное объединение Унитех - отечественный разработчик и поставщик современного учебно-лабораторного оборудования. Более 17 лет помогаем готовить инженеров, химиков и экологов. За это время зарекомендовали себя в качестве надёжного и ответственного поставщика.



Миссия НПО Унитех - всесторонняя поддержка организации учебно-лабораторных и научно-исследовательских практикумов.

Мы так же, как и вы, заинтересованы в повышении качества образования молодых специалистов и готовы оснащать классы и учебные лаборатории не только современным типовым оборудованием, но и решать индивидуальные задачи образовательных учреждений всех ступеней, с учетом специфики учебно-исследовательской деятельности каждого нашего клиента.



Наше оборудование и ваш опыт - это основа качественного практического обучения будущих специалистов.

Мы предлагаем:



Современное оборудование, методические пособия и инструктивные материалы.



Комплексные и индивидуальные решения для образовательных организаций.



Всестороннюю поддержку преподавателя в освоении современного учебного оборудования: курсы повышения квалификации, бесплатное обучение и консультации.

