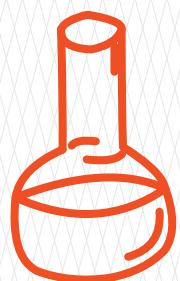
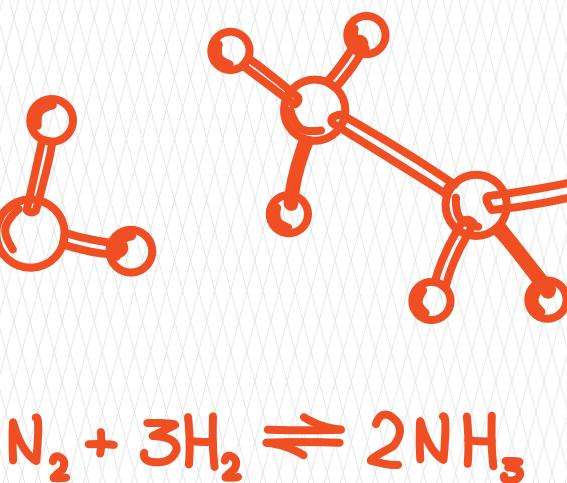
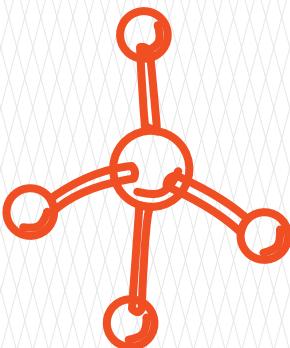
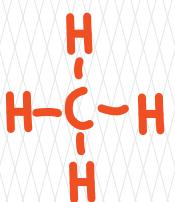
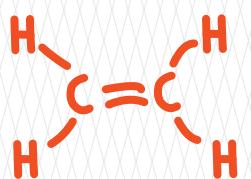
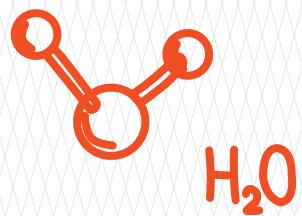




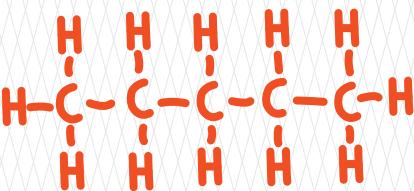
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

# КИНЕТИКА

методические указания



[npounitech.ru](http://npounitech.ru)





Менделеев

Д. Менделеев

«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».

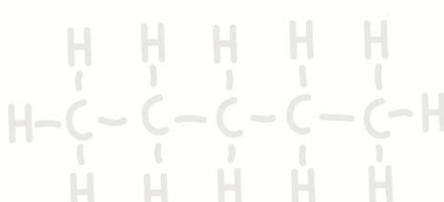
Д.И. Менделеев



УДК 544.4

Лабораторный практикум «КИНЕТИКА». Методические указания.  
А.Г. Кагиров. Томск: изд. 1-е, 2017. - 67 с.

В методических указаниях представлены общие правила организации лабораторного практикума по физической и колloidной 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., 2017

© ООО «НПО «УНИТЕХ», 2017

# 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 .....	23
Экспериментальные методы определения порядка реакций .....	24
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ СПОСОБ .....	26
ИНТЕГРАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ.....	26
Способ подстановки .....	26
Графический способ.....	27
Способ определения порядка реакции по периоду полураспада.....	27
Метод Вант-Гоффа.....	29
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОМЫЛЕНИЯ ЭФИРА ЩЕЛОЧЬЮ МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРИИ .....	30
Краткие теоретические сведения.....	30
Цель работы.....	34

Оборудование .....	34
Реактивы и посуда .....	35
порядок проведения работы .....	35
Опыт №1. Определение константы скорости при 30°C .....	35
Опыт №2. Определение константы скорости при 40°C .....	36
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ГАЗОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ .....</b>	<b>37</b>
Краткие теоретические сведения.....	37
Цель работы.....	37
Оборудование .....	38
Реактивы и посуда .....	38
порядок проведения работы .....	38
Опыт №1. Получение кинетических данных .....	38
Опыт №2. Проведение реакции до конца.....	39
Рекомендации по оформлению отчета .....	39
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ТРИОКСОЛАТ МАРГАНЦА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ .....</b>	<b>42</b>
Краткие теоретические сведения.....	42
Цель работы.....	43
Оборудование .....	43
Реактивы и посуда .....	44
порядок проведения работы .....	44
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ МОЧЕВИНЫ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ .....</b>	<b>46</b>
Краткие теоретические сведения.....	46
Цель работы.....	48
Оборудование .....	48
Реактивы и посуда .....	48
порядок проведения работы .....	48
Опыт №1. Определение константы скорости при 50°C .....	48
Опыт №2. Определение константы скорости при 70°C .....	49

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ ТИОМОЧЕВИНЫ С КРАСНОЙ КРОВЯНОЙ СОЛЬЮ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ .....	50
Краткие теоретические сведения.....	50
Цель работы.....	52
Оборудование .....	52
Реактивы и посуда .....	52
порядок проведения работы .....	52
Опыт №1. Построение градуировочной характеристики .....	52
Опыт №2. Снятие кинетических данных.....	53
Рекомендации по оформлению отчета .....	54
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ.....</b>	<b>55</b>
Краткие теоретические сведения.....	55
Цель работы.....	56
Оборудование .....	56
Реактивы и посуда .....	56
порядок проведения работы .....	56
Опыт №1. Растворение цинка в кислоте с концентрацией 4 моль/л .....	56
Опыт №2. Растворение цинка в кислоте с концентрацией 2 моль/л .....	57
Опыт №3. Растворение цинка в кислоте с концентрацией 1 моль/л .....	57
Рекомендации по оформлению отчета .....	58
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ .....</b>	<b>59</b>
Краткие теоретические сведения.....	59
Цель работы.....	60
Оборудование .....	60
Реактивы и посуда .....	60
порядок проведения работы .....	61
Опыт №1. Изучение кинетики при концентрации кислоты 0.02 моль/л .....	61
Опыт №2. Изучение кинетики при концентрации кислоты 0.04 моль/л .....	62
Опыт №3. Изучение кинетики при концентрации кислоты 0.06 моль/л .....	62

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕНОГО СО ЩЕЛОЧЬЮ МЕТОДОМ ФОТОМЕТРИИ.....	63
Краткие теоретические сведения.....	63
Цель работы.....	65
Оборудование .....	65
Реактивы и посуда .....	65
порядок проведения работы .....	65
Опыт №1. Определение константы скорости при 40°C .....	65
Опыт №2. Определение константы скорости при 50°C .....	66
Список источников .....	67

# 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 приближенны, 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 « $25.30^{\circ}\text{C}$ ». Это означает, что измерение проводилось с точностью до второго знака после запятой. Если студент в данном случае зафиксирует в тетради « $25.3^{\circ}\text{C}$ », 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  $y = x \times m$  ( $m$  — 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 приблизительная, 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 несравненно меньше самих измеряемых величин, можно заменить их разности дифференциалами. Тогда:

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

Вычислим относительную ошибку результата для простейших функций:

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

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

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

$$Y = \ln A$$

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

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:

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

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  $\Delta T$ .

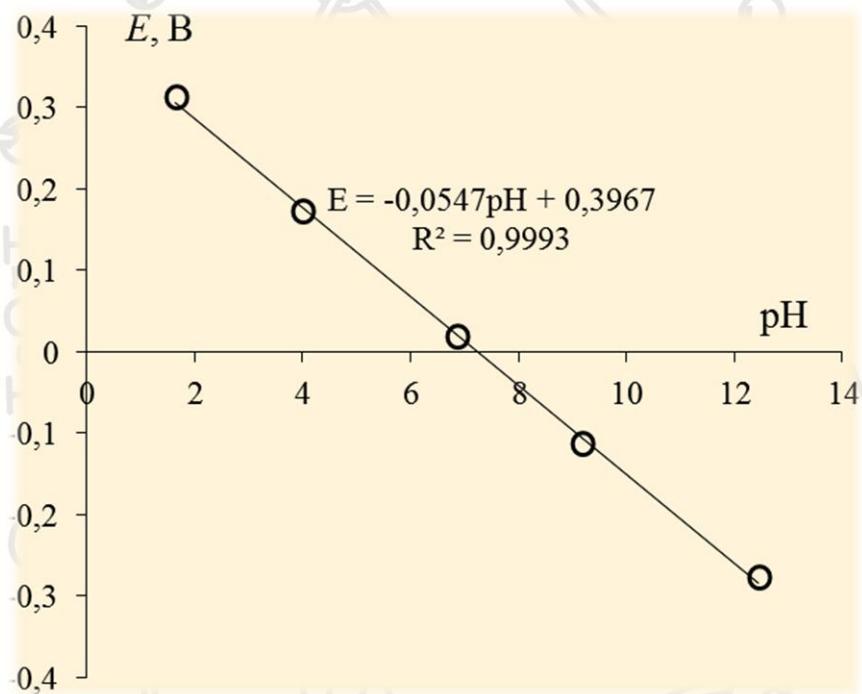
### Графическое изображение экспериментальных данных

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 многоразрядными 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.

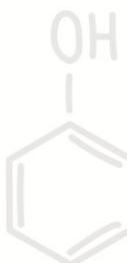
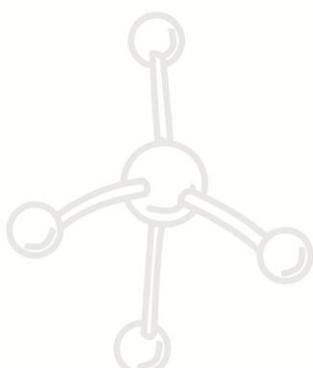


Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH буферных растворов(пример правильного оформления графика).

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 осмыслинию выполняемых заданий и умения выражать 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  $R$ :*

$$w_i = \frac{1}{R} \frac{d n_i}{d t} \quad (1)$$

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 ( $R = V$ ) и тогда

$$w_i = \frac{1}{V} \frac{d n_i}{d t} \quad (2)$$

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  $\text{H}_2\text{O}_2$  и скорость образования  $\text{H}_2\text{O}$ . 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  $\text{O}_2$  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

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

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 А и В 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 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.

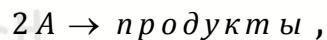
Для характеристики скорости реакций наряду с константой скорости часто пользуются временем полупревращения или полураспада  $t_{1/2}$ , равным промежутку времени, в течение которого реагирует половина взятого количества вещества. Из уравнения (10), при  $c = 0,5 c_0$  получаем

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

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  $\omega = k'c^2$ . Подстановка этого соотношения в (16) дает

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

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

$$t_{1/2} = \frac{1}{k c_0} \quad (19)$$

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

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

Отсюда

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

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

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

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  $T_2$ ;  $\gamma$  — 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

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

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

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

где  $E$  — энергия активации,  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель.

Зависимость  $\ln k = f(1/T)$  представляет собой прямую линию. Тогда  $E = -R \operatorname{tg} \alpha$ , где  $\alpha$  — 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.).

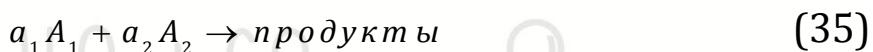
2. Обычные методы аналитической химии (например – титрование).

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

$$w = \frac{1}{-a_1} \frac{dc_1}{dt} = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \quad (36)$$

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

$$-\frac{dc_1}{dt} = k_1 c_1^{n_1}, \quad (37)$$

где  $k_1 = a_1 k c_{02}^{n_2}$ .

Затем проводим реакцию при избытке вещества  $A_1$ . Тогда получаем уравнение

$$-\frac{dc_2}{dt} = k_2 c_{01}^{n_2}, \quad (38)$$

где  $k_2 = a_2 k c_{01}^{n_1}$ .

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

$$k = \frac{k_1}{a_1 c_{02}^{n_2}} = \frac{k_2}{a_2 c_{01}^{n_1}} \quad (39)$$

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

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

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

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

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

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  $\text{const}$  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

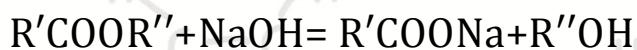
$$n_i = \frac{\ln \omega_1 - \ln \omega_2}{\ln c_{01} - \ln c_{02}} \quad (52)$$

где  $n_i$  — частный порядок по компоненту, начальная концентрация которого  $c_0$ ;  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — истинные скорости реакции, соответствующие начальным концентрациям  $c_{01}$  и  $c_{02}$ .

# 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:

$$w = k c_{\text{щ}} c_{\text{э}},$$

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

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

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

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

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

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

Как видно из полученного уравнения  $\ln \left( \frac{c_{щ,0} - x}{c_{э,0} - x} \right)$  является линейной функцией времени  $\tau$  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:

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

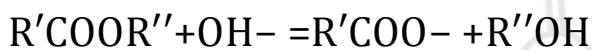
При  $c_{э,0} = c_{щ,0}$  интегральное уравнение имеет вид

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

Уравнение представляет собой линейную зависимость в координатах  $\frac{1}{c_{щ,0} - x}$  от времени  $\tau$ , 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  $\text{OH}^-$ -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 к исследуемого раствора в любой момент времени  $\tau$ , отличный от 0 и  $\infty$ , можно представить как сумму трех слагаемых, одно из которых обусловлено ионами  $\text{Na}^+$ , другое ионами гидроксида  $\text{OH}^-$  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  $\lambda$  – 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 электропроводимости раствора  $\dot{\kappa}$  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  $\kappa_\infty$  – 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  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{R}'\text{COO}^-$  при различных температурах определяются по справочнику.

Отметим, что для расчета концентрации эфира по приведенному уравнению необходимо знать  $\kappa_\infty$ , что не всегда

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

Тогда,

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

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;  $\rho_{\text{э}}$  – его плотность при той же температуре;  $M_{\text{э}}$  – мольная масса эфира;  $V_{\text{р}}$  – объем раствора при температуре опыта.

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

- Магнитная мешалка
- Извлекатель магнитной мешалки

## РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Промывалка с дистиллированной водой
- Стаканчик термостатий 100 мл
- Дистиллированная вода
- Уксусноэтиловый эфир
- Водный раствор гидроксида натрия, 0.015 моль/л

## ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

### Опыт №1. Определение константы скорости при 30°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 указанный преподавателем объем щелочи (например, 50 мл). 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 30°C и включают мешалку на скорость 1 или 2. На вкладке **Измерение** задают интервал измерений **60** секунд, а общее количество точек **30**.

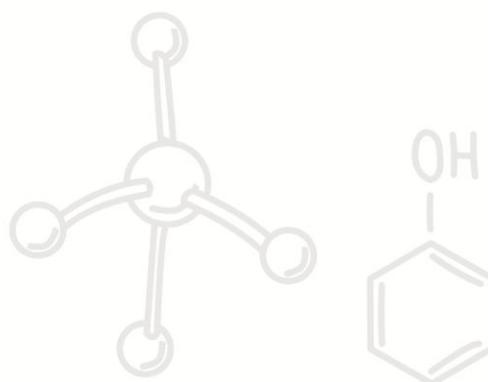
По достижении заданной температуры, которую контролируют с помощью термодатчика, в стаканчик добавляют

указанный преподавателем объём эфира (например, 5 мл). Сразу же после добавления эфира нажимают кнопку **СТАРТ**. По завершении записи данных просмотреть результаты измерений можно во вкладке **Таблица**. Константу скорости при заданной температуре определяют графическим способом. Исходные данные зависимости удельной электропроводности раствора от времени можно увидеть во вкладке **График**. Результаты измерений записывают в тетрадь или переносят в электронную таблицу Excell, в которой очень удобно обрабатывать экспериментальные данные.

### Опыт №2. Определение константы скорости при 40°C

В опыте №2 проводят эксперимент по методике, указанной в опыте №1, но вместо температуры 30°C в термостате задают температуру 40°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.



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

## КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В работе изучают реакцию разложения перекиси водорода

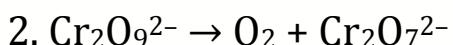
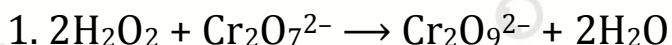
$$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$$

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  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – 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
- Магнитная мешалка
- Извлекатель магнитной мешалки
- Пробирконагреватель

## РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Промывалка с дистиллированной водой
- Пробирка с газоотводной трубкой

## ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

### Опыт №1. Получение кинетических данных

Датчик объема и реакционную пробирку закрепляют в лапках штативов. Датчик соединяют с помощью соединительного провода с учебно-лабораторным модулем. Выбирают тип эксперимента **Кинетика**. На вкладке **Измерение** задают интервал измерений **60** секунд, а общее количество точек **30**.

Затем в реакционную пробирку приливают 1-3 мл раствора катализатора, а затем 10 мл рабочего раствора перекиси водорода, отмеренного с помощью ручного дозатора. Реакционную пробирку быстро закручивают специальной крышкой с газоотводной трубкой и соединяют резиновым шлангом с датчиком объема выделившегося газа. Этот момент считают началом опыта.

Сразу же после соединения шланга с пробиркой нажимают кнопку **СТАРТ**. По завершении записи данных просмотреть результаты измерений можно во вкладке **Таблица**.

## Опыт №2. Проведение реакции до конца

Далее сосуд с реакционной смесью помещают в нагреватель пробирок для быстрого доведения реакции до конца. Температура в пробирконагревателе не должна превышать 70...90°C. Реакционную пробирку выдерживают в пробирконагревателе до тех пор, пока не прекратится выделение пузырьков кислорода и не восстановится первоначальный цвет раствора (5...10 минут).

После этого реакционный сосуд охлаждают до комнатной температуры под холодной проточной водой. После охлаждения содержимого пробирки записывают конечное показание объема кислорода.

Результаты измерений записывают в тетрадь или переносят в электронную таблицу Excell, в которой очень удобно обрабатывать экспериментальные данные.

## РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

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

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

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.

С помощью графика рассчитывают порядок реакции  $n$  и константу скорости  $k$  реакции в кинетическом уравнении. Сначала находят порядок реакции  $n$ , 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  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ , соответствующие концентрациям  $c_1$ ,  $c_2$  и  $c_3$ .

4. Найти интервалы времени  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ , 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:

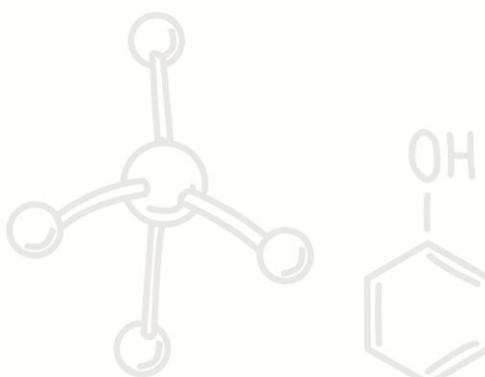
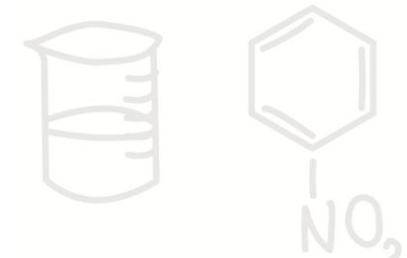
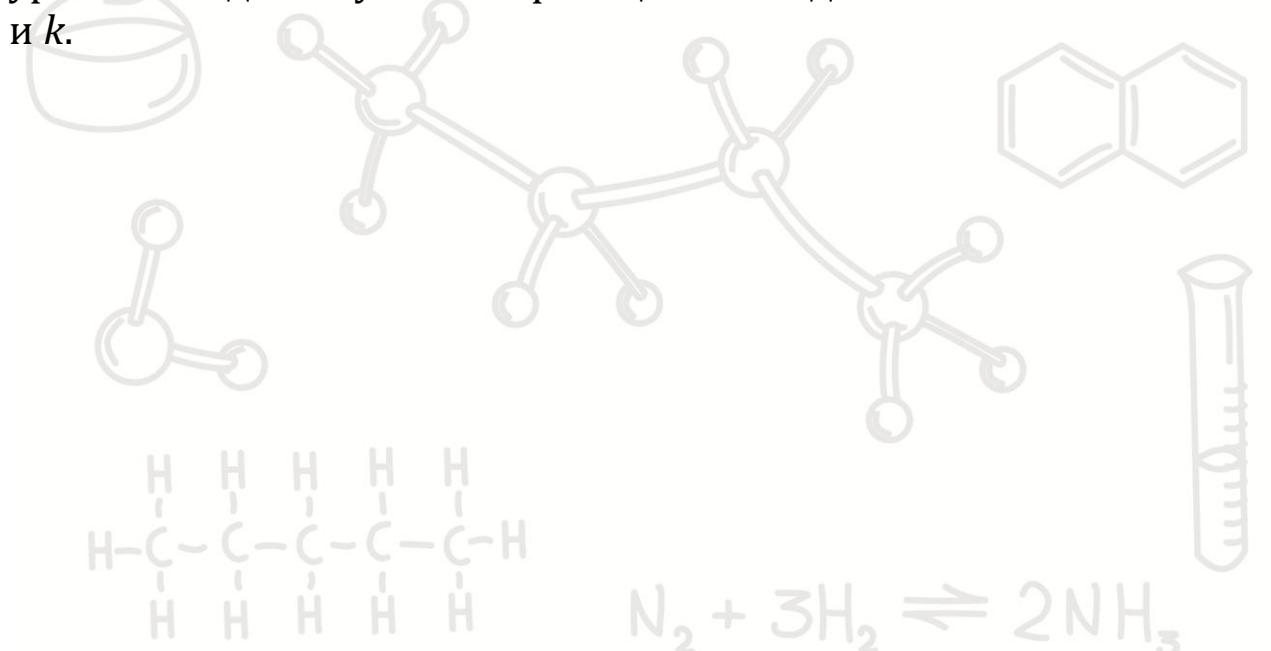
$$k_i \Delta \tau_i = \frac{1}{n_i - 1} \left( \frac{1}{c_i^{n_i-1}} - \frac{1}{c_{0,i}^{n_i-1}} \right)$$

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  $k$ .

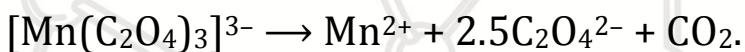


# ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ТРИОКСОЛАТ МАРГАНЦА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

## 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:

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

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;  $\varepsilon$  — 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:

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

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  $\ln D_t$  от времени  $t$  равен константе скорости реакции  $k$ .

## ЦЕЛЬ РАБОТЫ

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

## ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «КИНЕТИКА»
- Фотоколориметр 470 нм
- Сетевой кабель
- Магнитная мешалка
- Извлекатель магнитной мешалки
- Ручной дозатор переменного объема

## РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Промывалка с дистиллированной водой
- Стаканчик термостатный 150 мл
- Дистиллированная вода
- Водный раствор  $MnSO_4$ , 0.1 моль/л
- Водный раствор щавелевой кислоты, 0.1 моль/л
- Водный раствор  $KMnO_4$ , 0.1 моль/л

## ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ 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.

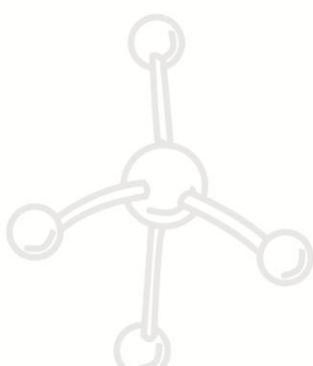
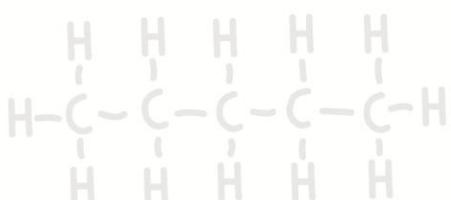
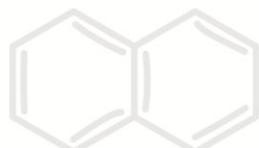
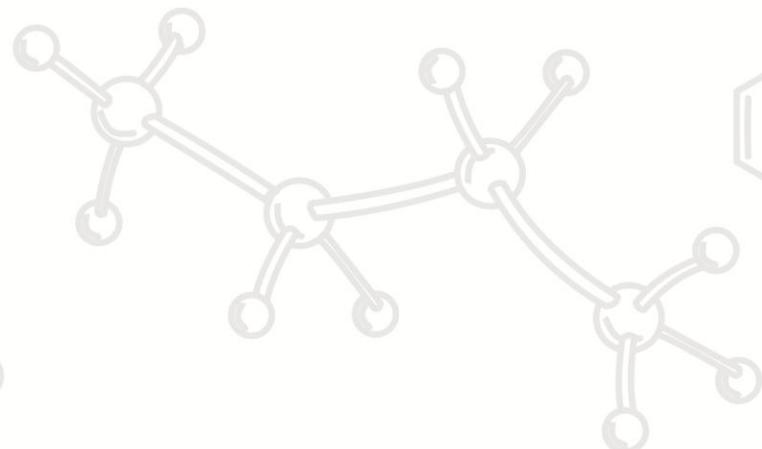
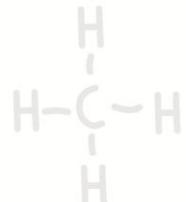
Пипеткой отмеряют 10 мл раствора  $MnSO_4$  и 70 мл раствора щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$ . Растворы перемешивают в стаканчике с помощью магнитной мешалки. Фотоколориметр и термодатчик закрепляют в лапках штативов по центру стакана так, чтобы они не касались его дна. Далее датчики соединяют с помощью соединительных проводов с учебно-лабораторным модулем.

Выбирают тип эксперимента **Кинетика**. На вкладке **Измерение** задают интервал измерений **60** секунд, а общее количество точек **30**.

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

По завершении записи данных просмотреть результаты измерений можно во вкладке **Таблица**. Константу скорости при заданной температуре определяют графическим способом и методом подстановки. Исходные данные зависимости

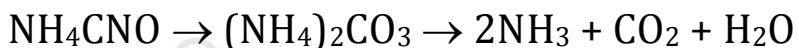
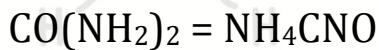
оптической плотности раствора от времени можно увидеть во вкладке **График**. Результаты измерений записывают в тетрадь или переносят в электронную таблицу Excell, в которой очень удобно обрабатывать экспериментальные данные.



# 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 ( $50^{\circ}\text{C}$  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  $\text{NH}_4\text{CNO}$ , 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  $t$ ;  $L_\infty$  — 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 удается, 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  $L_0$ .

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.

## 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 термостатик 100 мл
- Дистиллированная вода
- Мочевина кристаллическая

## ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

### Опыт №1. Определение константы скорости при 50°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 терmostатирующей жидкости занимал  $\frac{3}{4}$  высоты стакана. В тщательно промытый стаканчик на 100 мл помещают указанный преподавателем объем дистиллированной воды (например, 50 мл). 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 50°C и включают мешалку на скорость 1 или 2. На вкладке **Измерение** задают интервал измерений **60** секунд, а общее количество точек **30**.

По достижении заданной температуры, которую контролируют с помощью термодатчика, в стаканчик добавляют указанную преподавателем навеску мочевины (например, 1 г). Сразу же после добавления мочевины нажимают кнопку **СТАРТ**. По завершении записи данных просмотреть результаты измерений можно во вкладке **Таблица**. Константу скорости при заданной температуре определяют графическим способом. Исходные данные зависимости удельной электропроводности раствора от времени можно увидеть во вкладке **График**. Результаты измерений записывают в тетрадь или переносят в электронную таблицу Excell, в которой очень удобно обрабатывать экспериментальные данные.

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

В опыте №2 проводят эксперимент по методике, указанной в опыте №1, но вместо температуры 50°C в термостате задают температуру 70°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.

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

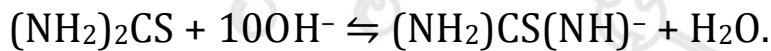
## КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

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  $\text{NH}_2\text{CSNH}^-$  стационарна, в соответствии с методом стационарных концентраций получают

$$\frac{dc_{\text{NH}_2\text{CSNH}^-}}{dt} = k_1 c_{(\text{NH}_2)_2\text{CS}} c_{\text{OH}^-} - k_1 c_{\text{NH}_2\text{CSNH}^-} - k_2 c_{\text{NH}_2\text{CSNH}^-} c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = 0$$

$$c_{\text{NH}_2\text{CSNH}^-} = \frac{k_1 c_{(\text{NH}_2)_2\text{CS}} c_{\text{OH}^-}}{k_1 + k_2 c_{\text{NH}_2\text{CSNH}^-} c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}$$

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

$$-\frac{dc_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{dt} = \frac{2k_1 k_2}{k_1} c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} c_{\text{OH}^-} c_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}$$

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 карбонатного буферного раствора (смесь равных объемов 0.1 М раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 0.1 М раствора NaHCO<sub>3</sub>), обеспечивающего pH=11.

Важное значение при изучении кинетики указанных реакций имеет тот факт, что процессы идут с заметной

скоростью при нагревании выше 30°С и замедляются при снижении температуры. Протекание реакции легко контролируется по изменению концентрации ионов  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  в растворе при помощи фотоколориметрического метода измерения: ион  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , в отличие от  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , 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
- Магнитная мешалка
- Извлекатель магнитной мешалки
- Соединительные провода к датчику
- Штативы и лапки штатива

## РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Промывалка с дистиллированной водой
- Водный раствор  $K_3[Fe(CN)_6]$ , 0.02 моль/л
- Водный раствор тиомочевины, 0.02 моль/л
- Карбонатный буферный раствор, pH=11
- Стаканчик на 100 мл

## ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

### Опыт №1. Построение градуировочной характеристики

В мерных колбах (объемом 50 мл) готовят серию стандартных растворов  $K_3[Fe(CN)_6]$  ( $1 \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$ ,  $4 \times 10^{-4}$ ,

$5 \times 10^{-4}$ ,  $6 \times 10^{-4}$  моль/л) разбавлением исходного 0,02 М раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$  карбонатным буферным раствором.

Проводят измерение оптической плотности стандартов. Результаты измерений оформляют в виде таблицы.

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

## Опыт №2. Снятие кинетических данных

После построения калибровочного графика в термостат с заданной температурой 40°C помещают в пробирках по 30 мл смесей следующего состава. В первую пробирку 15 мл 0,02 М раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$  и 15 мл буферной смеси, а во вторую пробирку 15 мл 0,02 М раствора тиомочевины и 15 мл буферной смеси.

Внутреннюю емкость термостата заполняют дистиллированной водой. Объем воды регулируют при помощи резиновой груши так, чтобы при установке стакана на 50 мл внутрь термостата уровень термостатирующей жидкости занимал  $\frac{3}{4}$  высоты стакана. В тщательно промытый стаканчик на 50 мл помещают 40 мл термостатированного при температуре 40°C 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 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 40°C и включают мешалку на скорость 1 или 2. На вкладке **Измерение** задают интервал измерений **60** секунд, а общее количество точек **30**.

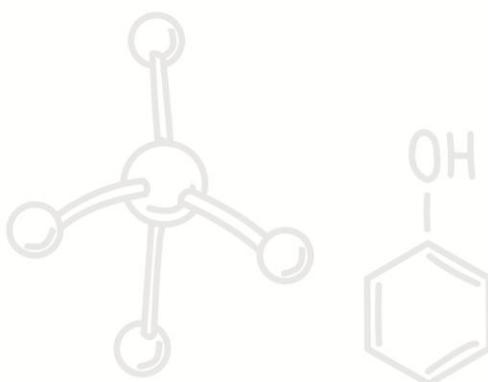
Затем в стаканчик добавляют 4 мл раствора гексацианоферрата (III) калия. Сразу же после добавления нажимают кнопку **СТАРТ**.

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

## РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

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:

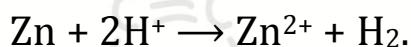
$$-\frac{dc_{[Fe(CN)_6]^{3-}}}{dt} = k c_{[Fe(CN)_6]^{3-}}$$



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

## КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

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



Скорость гетерогенной реакции  $w$  определяется как количество прореагированного вещества  $dn$  в единицу времени  $dt$  на единицу площади границы 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:

$$w = k c_k^n$$

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 пробирке 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 металла в соляной кислоте и частный порядок реакции по соляной кислоте.

## ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «КИНЕТИКА»
- Сетевой кабель
- Ручной дозатор переменного объема
- Датчик объема газа
- Силиконовая соединительная трубка

## РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Промывалка с дистиллированной водой
- Водный раствор HCl, 4 моль/л
- Цинковые пластины
- Пробирка с газоотводной трубкой

## ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

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

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

Датчик объема и реакционную пробирку закрепляют в лапках штативов. 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**.

В большой химический стакан с водой, который играет роль термостата, помещают реакционную пробирку. Ручным дозатором переменного объема набирают 10 мл 4 М HCl и переносят в пробирку.

Затем в реакционную пробирку добавляют пластиинку металла. Реакционную пробирку быстро закручивают специальной крышкой с газоотводной трубкой и соединяют силиконовой трубкой с датчиком объема выделившегося газа. Этот момент считают началом опыта. Сразу же после соединения шланга с пробиркой нажимают кнопку **СТАРТ**. По завершении записи данных просмотреть результаты измерений можно во вкладке **Таблица**.

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

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

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

Во втором опыте повторяют эксперимент согласно опыту №1, разбавляя кислоту в четыре раза. Смешивают 2.5 мл 4 М HCl и 7.5 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  $n(t)$ . Данный график имеет вид S-образной кривой. По линейному участку этого графика определяют скорость реакции:

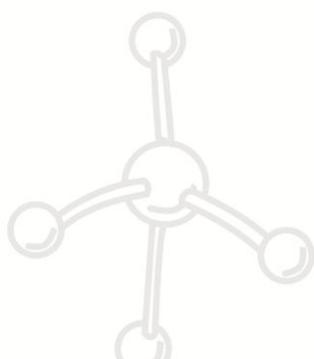
$$w = \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt}.$$

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

$$\frac{w_2}{w_1} = \left( \frac{c_{k,2}}{c_{k,1}} \right)^n.$$

Откуда,

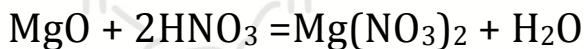
$$n = \frac{\ln \frac{w_2}{w_1}}{\ln \frac{c_{k,2}}{c_{k,1}}}.$$



# 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.

$$w = k c_k$$

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
- Специальная магнитная мешалка с фиксатором брикета

## РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Промывалка с дистиллированной водой
- Водный раствор HCl, 0.2 моль/л
- Водный раствор NaOH, 0.005 моль/л
- Брикеты карбоната кальция
- Стакан на 150 мл

## ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

### 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.

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 удобно производить по формуле

$$c_k = c_{щ} \frac{V_{щ}}{V_k}$$

где  $V_{щ}$  – объем раствора щелочи, израсходованного на титрование пробы;  $V_k$  – объем пробы, равный 2 мл;  $c_k$  и  $c_{щ}$  – молярные концентрации кислоты и щелочи в используемых при титровании растворах.

Поверхность образца измеряется с помощью масштабной линейки до начала опыта. 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).

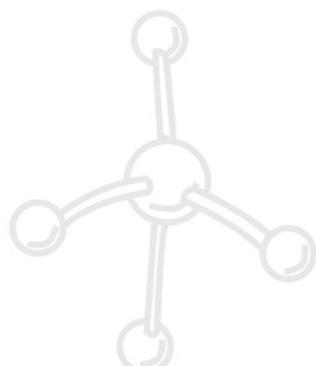
По табличным данным строятся кинетические кривые в координатах  $c_k - t$ . Определение константы скорости реакции производится графическим методом.

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

Далее эксперимент повторяют при концентрации кислоты 0.04 моль/л.

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

И затем при концентрации кислоты 0.06 моль/л.



# ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕНОГО 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:

$$w = k c_{\text{щ}} c_{\text{k}}$$

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

Реакцию обычно проводят при  $c_{\text{k}} \ll c_{\text{щ}}$ , 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:

$$w = k' c_{\text{k}}$$

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

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

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

$$\ln (c_{\text{k},0} - x) = -k' t + \ln c_{\text{k},0}$$

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

$$D = \varepsilon l c_k,$$

где  $\varepsilon$  – мольный показатель поглощения излучения; l – длина оптического пути.

Данное соотношение выполняется для водных растворов красителя в интервале от 0 до  $1 \times 10^{-5}$  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 опытным 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  $\tau_1$ ,  $\ln D_1$  и  $\tau_2$ ,  $\ln D_2$  – 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
- Ручной дозатор переменного объема

## РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

- Промывалка с дистиллированной водой
- Стаканчик термосткий 100 мл
- Дистиллированная вода
- Водный раствор NaOH, 0.1 моль/л
- Водный раствор малахитового зеленого,  $2 \times 10^{-3}$  моль/л

## ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

### 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 указанный преподавателем объем водного раствора гидроксида натрия (например, 75 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 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 40°C и включают мешалку на скорость 1 или 2. На вкладке **Измерение** задают интервал измерений **60** секунд, а общее количество точек **30**.

По достижении заданной температуры, которую контролируют с помощью термодатчика, в стаканчик добавляют указанный преподавателем объем малахитового зеленого (например, 2 мл). Сразу же после добавления красителя нажимают кнопку **СТАРТ**.

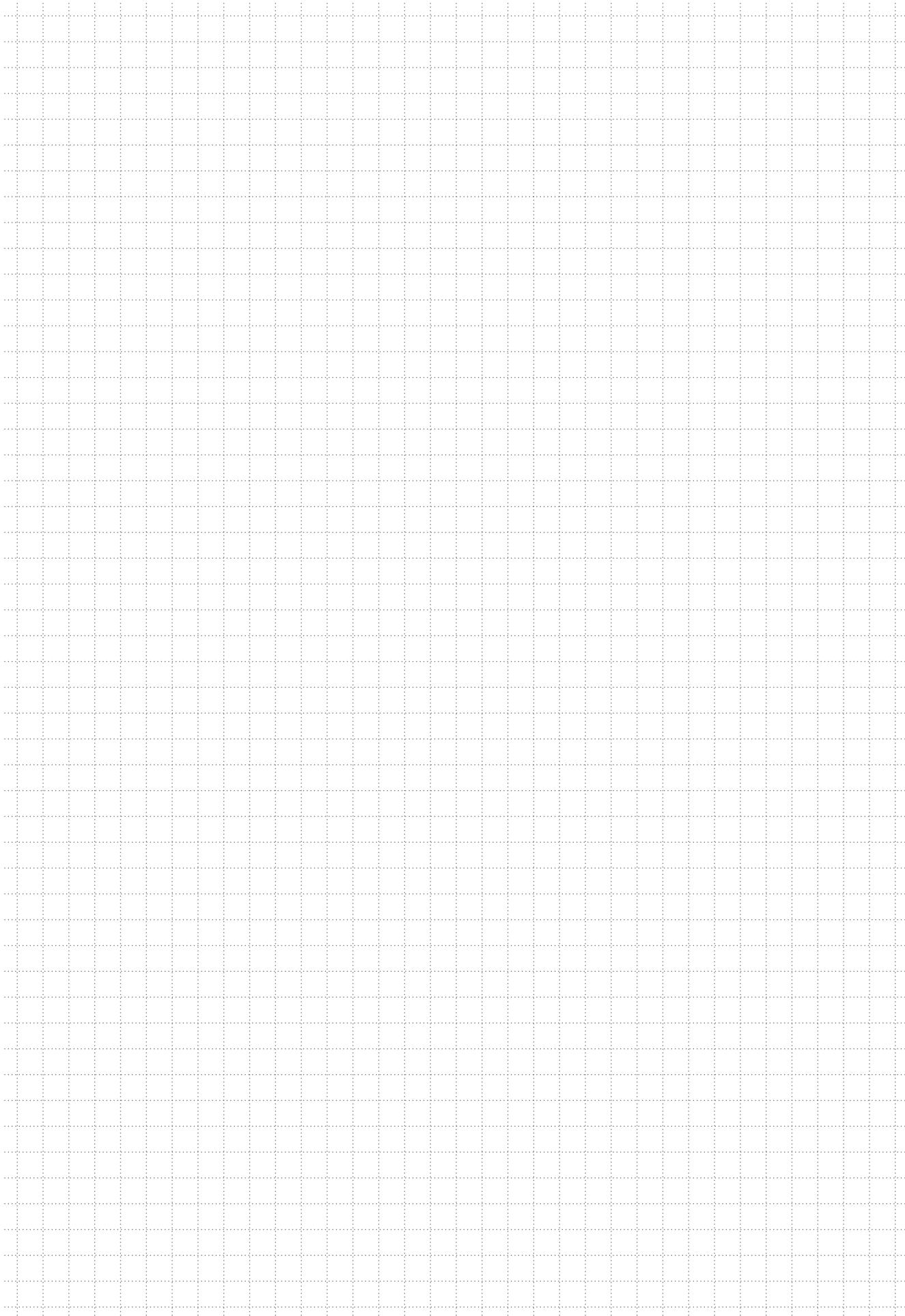
По завершении записи данных просмотреть результаты измерений можно во вкладке **Таблица**. Константу скорости при заданной температуре определяют графическим способом. Исходные данные зависимости удельной электропроводности раствора от времени можно увидеть во вкладке **График**. Результаты измерений записывают в тетрадь или переносят в электронную таблицу Excell, в которой очень 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 40°C в термостате задают температуру 50°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.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. 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.
2. 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. — с.
3. Химическая кинетика: Метод указ./Сост. И.В. Летенкова, – Великий Новгород, 2014.–50 с.
4. 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.
5. Химическая кинетика [Электронный ресурс] : лаб. практикум / С. Л. Дидух, А. В. Чубаров, Н. В. Белоусова. – Электрон. дан. (2 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2009.



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.

# Периодическая система химических элементов



3.0-RU/EN-W

	СИМВОЛ	Стандартная атомная масса	название на русском	на английском	
1	H	1	Водород	Hydrogen	
2	Li	6,94	Бериллий	Beryllium	
3	Be	9,0122	Бериллий	Beryllium	
4	Na	22,9898	Натрий	Magnesium	
5	K	39,083	Калий	Scandium	
6	Rb	85,4678	Рубидий	Sodium	
7	Fr	[223]	Франций	Strontium	
8	Cs	132,9035	Цезий	Barium	
9	Tl	208,9824	Полоний	Zirconium	
10	Po	84	Полоний	Polonium	

1	H	1	атомный номер	s-элементы
2	He	4,0026	устойчивая окислительная степень	p-элементы
3	B	10,81	+3	d-элементы
4	Al	26,9815	+3	f-элементы
5	C	12,011	+4	
6	N	14,007	+5	
7	O	15,999	+6	
8	F	18,998	+7	
9	Ne	20,1798	+1	
10		Неон		
11		Гелий		
12		Литий		
13		Бор		
14		Борон		
15		Углерод		
16		Карбон		
17		Азот		
18		Хлор		
19		Фтор		
20		Хлорин		
21		Флуорин		
22		Аргон		
23		Аргоний		
24		Аргона		
25		Аргоны		
26		Аргоны		
27		Аргоны		
28		Аргоны		
29		Аргоны		
30		Аргоны		
31		Аргоны		
32		Аргоны		
33		Аргоны		
34		Аргоны		
35		Аргоны		
36		Аргоны		
37		Аргоны		
38		Аргоны		
39		Аргоны		
40		Аргоны		
41		Аргоны		
42		Аргоны		
43		Аргоны		
44		Аргоны		
45		Аргоны		
46		Аргоны		
47		Аргоны		
48		Аргоны		
49		Аргоны		
50		Аргоны		
51		Аргоны		
52		Аргоны		
53		Аргоны		
54		Аргоны		
55		Аргоны		
56		Аргоны		
57		Аргоны		
58		Аргоны		
59		Аргоны		
60		Аргоны		
61		Аргоны		
62		Аргоны		
63		Аргоны		
64		Аргоны		
65		Аргоны		
66		Аргоны		
67		Аргоны		
68		Аргоны		
69		Аргоны		
70		Аргоны		
71		Аргоны		
72		Аргоны		
73		Аргоны		
74		Аргоны		
75		Аргоны		
76		Аргоны		
77		Аргоны		
78		Аргоны		
79		Аргоны		
80		Аргоны		
81		Аргоны		
82		Аргоны		
83		Аргоны		
84		Аргоны		
85		Аргоны		
86		Аргоны		
87		Аргоны		
88		Аргоны		
89		Аргоны		
90		Аргоны		
91		Аргоны		
92		Аргоны		
93		Аргоны		
94		Аргоны		
95		Аргоны		
96		Аргоны		
97		Аргоны		
98		Аргоны		
99		Аргоны		
100		Аргоны		
101		Аргоны		
102		Аргоны		
103		Аргоны		

Приведённые в периодической системе данные актуальны по состоянию на 01.09.2023 года. Названия химических элементов указаны в соответствии с номенклатурой ИUPAC (Международного союза теоретической и прикладной химии). Данные о стандартных атомных массах предоставлены в соответствии с измерением/сограждением и атомным массам (СДАМ), Королевским химическим обществом (RSC), Американским физическим обществом и Объединённым институтом ядерных исследований (Россия). Визуализация атомных радиусов основана на информации Кембриджской базы структурных данных (CSD). Разработано на основе варианта дизайна ПХЭ от научно-популярного проекта «Химия – просто». Дизайнер: Андрей Зверев (<http://vk.com/ansvart>).

