

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра химической термодинамики и кинетики

ЛАБОРАТОРНЫЙ
ПРАКТИКУМ
ПО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
ВВМ
2006

УТВЕРЖДЕНО
*на заседании кафедры химической термодинамики и кинетики
химического факультета*

Л12 Лабораторный практикум по химической кинетике: методические указания (Учебное пособие). — СПб., ВВМ, 2006. — 48 с.

ISBN 5-9651-0248-8

Рекомендовано в качестве учебного пособия для студентов химического факультета СПбГУ решением Ученого совета химического факультета СПбГУ (протокол № 1 от 19.12.2006) и решением Координационного Совета пилотного проекта 27 «Химия, физика и механика материалов» программы СПбГУ «Инновационная образовательная среда в классическом университете» Национального проекта «Образование» (протокол № 1 от 05.12.2006)

В предлагаемом пособии даны методические указания к лабораторным работам потокового студенческого практикума по химической кинетике для направлений 020100 (химия) и 020900 (химия, физика и механика материалов).

В основу настоящего издания положен материал теоретического и практического руководства по «Физической химии», выпущенного под ред. академика Б. П. Никольского (1987). Экспериментальная часть по химической кинетике, помещенная в нем, была разработана коллективом авторов в составе: С. В. Коробкова, Т. Б. Матуковой, М. Ю. Панова и О. К. Первухина.

Необходимость выпуска нового издания возникла в связи с тем, что за прошедшее время произошли изменения как в постановке, так и в проведении имевшихся работ. Кроме того, в дополнение к существовавшим работам были предложены новые. Модернизация практикума и разработка настоящих указаний были выполнены М. Ю. Пановым, О. К. Первухиным, В. И. Рахимовым и Е. В. Тарасовой.

Авторы весьма признательны рецензенту — проф. В. И. Кравцову за внимательное ознакомление с пособием и ценные замечания.

Все пожелания и предложения, касающиеся материала пособия, будут авторами с благодарностью приняты. Их можно направлять по электронному адресу: alkon@OP3099.spb.edu

© Кафедра химической термодинамики
и кинетики, химический факультет
СПбГУ, 2006.

ISBN 5-9651-0248-8

© Издательство «ВВМ», 2006

СОДЕРЖАНИЕ

ПРОГРАММЫ КОЛЛОКВИУМОВ	5
Программа первого коллоквиума.	5
Программа второго коллоквиума.	8
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	10
Работа 1. Кинетика реакции окисления иодид-ионов пероксидом водорода (химические часы)	10
Работа 2. Иодирование ацетона	15
Работа 3. Изучение кинетики реакции гидролиза сахарозы	20
Работа 4. Исследование кинетики каталитического разложения пероксида водорода газометрическим методом	28
Работа 5. Изучение колебательной реакции	34
Работа 6. Взаимодействие красителя малахитового зеленого с кислотой и щелочью	39



ПРОГРАММЫ КОЛЛОКВИУМОВ

ПРОГРАММА ПЕРВОГО КОЛЛОКВИУМА

При подготовке к коллоквиуму надлежит пользоваться лекциями. Ряд вопросов изучается по учебнику. Список учебников для подготовки дается после каждого вопроса. При этом использованы следующие сокращения:

- Н. — Физическая химия / Под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия. 1987.
Э. — *Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре*. Курс химической кинетики, 3-е изд. М.: Высшая школа, 1974.
Е. — *Е. Н. Еремин*. Основы химической кинетики в газах и растворах. М.: Высшая школа, 1976.
П. и Л. — *Г. М. Панченков, В. П. Лебедев*. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1974.
Л. — *К. Лейдлер*. Кинетика органических реакций. М.: Мир, 1966.
М-Х. — *Е. А. Мелвин-Хьюз*. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 1975.
Д. и Т. — *А. С. Днепровский, Т. И. Темникова*. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979.
П. — *О. К. Первухин*. Колебательные реакции. Методическое пособие. СПб, 1999 (<http://chem.spbu.ru/~chemtherm/pdf/okp.pdf>).

Цифры после сокращений указывают страницы соответствующих изданий.

Феноменологическая кинетика *

1. Введение. Химическая кинетика — учение о химическом процессе. Формальная (феноменологическая) кинетика. (Э. 3, Е. 5–8).
2. Простая (элементарная) реакция. Скорость реакции. Понятие о сложной реакции и ее механизме. Молекулярность. (Н. 705–706, Э. 31–32, 35–38, 50–51, Е. 8–9, 11–12, П. и Л. 15–19).
3. Измерение скорости реакции. (Н. 706–708, Э. 38–39, Е. 29–31).
4. Закон действия масс (основной закон кинетики, кинетическое уравнение химического процесса). Константа скорости, порядок реакции. Псевдопорядок. (Н. 708–709, 714, Э. 44–47, Е. 9–11, П. и Л. 15–19, Л. 50–51).
5. Кинетика простых реакций. (Н. 710–713, Э. 131–136).
 - а) Реакции первого порядка (Н. 710–712, Э. 136–143, Е. 13–17, П. и Л. 19–24, Л. 18–20).
 - б) Реакции второго порядка (Н. 712–713, Э. 147–151, Е. 18–23, П. и Л. 20–24, Л. 25–28).
6. Методы определения порядка реакции (Н. 715–716, Э. 166–172, Е. 39–43, П. и Л. 43–46, Л. 25–28).
7. Кинетика сложных реакций. Система кинетических уравнений сложного химического процесса. (Э. 173–178, П. и Л. 39–40).
 - а) Обратимые реакции первого порядка. (Н. 716–717, Э. 143–147, Е. 44–46, П. и Л. 28–32, Л. 30–31).
 - б) Последовательные реакции первого порядка. (Н. 717–718, Э. 181, 184–186, Е. 52–56, П. и Л. 35–39, Л. 31–34).
 - в) Лимитирующая стадия. Метод квазистационарных концентраций. (Н. 719–720, Э. 218–223, 230–235, Е. 57–58, 63–68).
 - г) Параллельные реакции первого порядка. (Н. 720–721, Э. 190–192, Е. 50–52, П. и Л. 34–35).
8. Температурная зависимость константы скорости реакции. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и методы ее расчета. (Н. 721–724, Э. 47–49, Е. 83–90, П. и Л. 46–50, Л. 52–55).
9. Каталитические реакции.
 - а) Основные типы гомогенного катализа. (Н. 757–759, Э. 255, Е. 301–306, П. и Л. 345–351).

* Разделы 9, 10, 12 для студентов вечернего отделения включены в программу второго коллоквиума.

- б) Кислотно-основной катализ в растворах. Общий и специфический катализ. (Н. 759–761, Э. 278–281, П. и Л. 360–374).
10. Гетерогенный катализ. (Н. 764–773).
- а) Катализатор и его свойства. (Н. 764–765, П. и Л. 390–395).
- б) Роль диффузии в гетерогенном катализе (Н. 765–768, П. и Л. 390–391, 399–402).
- в) Хемосорбция. Уравнение адсорбции Лэнгмюра. (Н. 768–769, П. и Л. 389–399, 406–407).
- г) Скорость гетерогенно-каталитической реакции. Кинетика мономолекулярного превращения на поверхности катализатора. (Н. 769–772, П. и Л. 405–411).
- д) Энергия активации гетерогенно-каталитической реакции. (Н. 772–773, П. и Л. 395–397, 412–414).
11. Автокаталитические реакции. (Э. 282–284, Е. 318–321).

Лабораторные работы

1. Кинетика окисления иодид-ионов пероксидом водорода. Химические часы. (Н. 780–783, Э. 256).
 2. Иодирование ацетона. (Н. 791–792, Э. 45, 231, 258, Е. 307, П. и Л. 369–371).
 3. Изучение кинетики реакции гидролиза сахарозы. (Н. 792–797, Е. 11,17–18).
 4. Исследование кинетики каталитического разложения пероксида водорода газометрическим методом. (Н. 801–804, Е. 310–312, 315–318).
 5. Изучение колебательной реакции. (П., Методическая разработка).
 6. Взаимодействие красителя малахитового зеленого с кислотой и щелочью. (Методическая разработка).
-

ПРОГРАММА ВТОРОГО КОЛЛОКВИУМА

Молекулярная кинетика

1. ТЕОРИЯ СТОЛКНОВЕНИЙ (Н. 724–734)

1.1. Основные понятия. Роль столкновений в кинетике.

1.2. Числа столкновений различных типов (активных, удельных), общее число столкновений.

1.3. Скорость бимолекулярной реакции. Реакции обмена и присоединения. Стерический фактор. Смысл энергии активации и предэкспоненциального множителя.

1.4. Роль теории в кинетике газо- и жидкофазных реакций. Классификация реакций по величине стерического фактора. Кинетическая схема жидкофазной реакции. Реакции, контролируемые диффузией. Реакции незаряженных частиц. Влияние электростатических взаимодействий.

2. ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ (Н. 734–746)

2.1. Поверхность потенциальной энергии. Пространство ядерных координат. Адиабатическое приближение. Координата реакции. Переходное состояние, активированный комплекс. Энергетическая диаграмма.

2.2. Основное уравнение теории. Скорость реакции. Концентрация активированного комплекса. Квазиравновесие. Статистическая сумма активированного комплекса. Среднее время его жизни. Константа скорости. Трансмиссионный коэффициент. Истинная энергия активации.

2.3. Термодинамическая форма уравнения для константы скорости. Константа «равновесия» активированных комплексов. Гиббсова (гельмгольца) энергия активации, энтальпия (внутренняя энергия) и энтропия активации. Связь стерического фактора с энтропией активации.

Дополнительная литература ко второму коллоквиуму:

1. *Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре.* Курс химической кинетики, 3-е изд. М.: Высшая школа, 1984 и другие издания.

2. *Г. М. Панченков, В. П. Лебедев.* Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985 и другие издания.

3. *Е. Н. Еремин*. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976 и другие издания.

4. *Семиохин И. А., Страхов Б. В., Осипов А. И.* Кинетика химических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1995 и другие издания.

Дополнительная литература:

1. *А. П. Пурмаль*. А, Б, В... химической кинетики. М.: Академкнига, 2004, 277с.

2. *В. М. Байрамов*. Основы химической кинетики и катализа. М.: Академия, 2003, 256с.

3. *О. В. Крылов*. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004, 679с.

Учебно-методические материалы к лабораторному практикуму по химической кинетике можно найти на сайте Учебно-методического центра по химической термодинамике и кинетике, расположенном по адресу: <http://chem.spbu.ru/~chemtherm/>. Там же можно посмотреть статью об истории создания практикума.

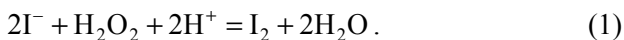
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Работа 1

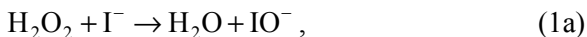
КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ИОДИД-ИОНОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА (ХИМИЧЕСКИЕ ЧАСЫ)

Цель работы

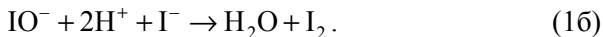
В водном растворе в кислой среде реакция протекает согласно уравнению:



Механизм реакции включает несколько стадий, первая из которых является лимитирующей:



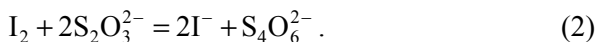
За ней следует вторая стадия, которая объединяет несколько быстрых реакций:



(Это не единственный из предложенных механизмов реакции).

Кинетическое исследование проводится путем химического анализа образующегося молекулярного иода. Титрование избытком раствора тиосульфата натрия осуществляется внутри реакционного сосуда — метод внутреннего титрования. В точке эквивалентности раствор приобретает голубую окраску из-за образования соединения иода с крахмалом. Голубой цвет возникает внезапно и сразу, через строго определенный период времени. Поэтому целая серия таких реакций известна под названием «химические» или «иодные» часы.

Образующийся иод практически мгновенно реагирует с тиосульфатом:



Концентрация свободного иода очень мала. Время, прошедшее от момента добавления к раствору определенного количества тиосульфата до момента появления голубой окраски, равно времени расходования эквивалентного количества пероксида водорода в реакции с иодид-ионами. Как видно, иодид-ионы регенерируются при титровании. Поэтому концентрация I^- в ходе опыта не изменяется и равна начальной.

В кислотном буферном растворе кинетическое уравнение дается выражением:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k'[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{I}^-]^\alpha. \quad (3)$$

Здесь k' — константа скорости, α — порядок реакции по иодид-ионам. Поскольку $[\text{I}^-] = \text{const}$, то, объединяя k' с $[\text{I}^-]^\alpha$, получим:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2], \quad (4)$$

где k — константа скорости псевдопервого порядка,

$$k = k'[\text{I}^-]^\alpha. \quad (5)$$

Из уравнения (4) после интегрирования получим выражение для k :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^0}{[\text{H}_2\text{O}_2]}, \quad (6)$$

где $[\text{H}_2\text{O}_2]^0$ — начальная концентрация.

Обозначим V^∞ — объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование всего иода, а V — объем, израсходованный к моменту времени t . Тогда k можно рассчитать по формуле:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V^\infty}{V^\infty - V}, \quad (7)$$

поскольку $V^\infty \sim [\text{H}_2\text{O}_2]^0$ и $V^\infty - V \sim [\text{H}_2\text{O}_2]$.

Целью работы является определение констант k , k' и порядка реакции по иодид-ионам α . Если опыт проводят при двух температурах, то рассчитывают энергию активации

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k'_1}{k'_2}, \quad (8)$$

где k'_1 и k'_2 — константы скорости при температурах T_1 и T_2 .

Выполнение опытов и расчеты

В небольшую колбочку налить 0.05 *n* раствор H_2O_2 . В тщательно вымытый стакан емкостью 250 *мл* влить раствор NaI (или KI), 5 *мл* 2 *n* H_2SO_4 и столько воды, чтобы после приливания раствора H_2O_2 объем реакционной смеси был равен 100 *мл*. Объемы растворов NaI (KI) и H_2O_2 задаются преподавателем. Отметить температуру опыта.

Укрепить над стаканом бюретку с 0.05 *n* раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, прилить 1 *мл* титранта и добавить 5 капель 1 % раствора крахмала. Затем влить в стакан H_2O_2 . Смесь тщательно перемешать. В момент вливания H_2O_2 включить секундомер. При появлении стойкого синего окрашивания заметить время, быстро добавить 1 *мл* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — вторую порцию — и, тщательно перемешав раствор, записать время появления окраски.

Такие операции повторить 6–8 раз при включенном секундомере; перемешивание раствора должно быть быстрым и интенсивным, тщательность должна быть проявлена и при добавлении 1 *мл* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Делать это надо одинаковым образом на протяжении всего опыта. Нужно постоянно следить за реакционным сосудом, так как окраска появляется внезапно. Нельзя пропускать время добавления очередной порции титранта. Чтобы лучше отличить окраску раствора, рекомендуется ставить стакан на белую бумагу.

При комнатной температуре реакция идет до конца довольно долго. Для нахождения V^∞ — суммарного объема раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование, реакцию ускоряют, добавляя 5 капель катализатора — насыщенного раствора молибдата аммония. Выделившийся иод оттитровывают, отсюда находят V^∞ . Титрование ведут только до обесцвечивания раствора. Не следует добиваться обесцве-

чивания осадка иодкрахмального комплекса, так как это может привести к «перетитрованию».

Данные опыта и результаты расчетов заносят в таблицу:

Таблица

Кинетика окисления иодид-ионов пероксидом водорода

Концентрация раствора NaI _____ моль/л

Объем 0.05 н раствора H₂O₂ _____ мл

Температура опыта _____ °С

Общий объем 0.05 н раствора Na₂S₂O₃, V_∞ _____ мл

№ п/п	Объем V 0.05 н раствора Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	Время t от начала реакции до момента появления окраски, с	V [∞] - V, мл	ln (V [∞] -V)	Константа скорости k, с ⁻¹

Расчет k ведут по формуле (7), а также графически — на основании зависимости ln (V[∞] - V) от t (по наклону графика). Вычисляют k_{ср}, абсолютную и относительную ошибку*.

Второй опыт проводят с вдвое меньшей или вдвое большей концентрацией Γ. Общий объем раствора (100 мл) и температура остаются прежними. Определяют константу скорости k, затем рассчитывают α — порядок реакции по иодид-иону. Вычисления проводят по формуле:

$$\alpha = \frac{\lg k^{(2)} - \lg k^{(1)}}{\lg[\Gamma^{-}]^{(2)} - \lg[\Gamma^{-}]^{(1)}}, \quad (9)$$

где индексы (1) и (2) обозначают номер опыта. Формула (9) легко получается из формулы (5). Найденное значение α округляют до ближайшего целого положительного числа и принимают его в каче-

* Ошибки следует оценивать во всех работах практикума, кроме работы 5 «Изучение колебательной реакции». Допускается простая оценка абсолютной ошибки как усредненного значения модуля разности текущего и среднего значений константы скорости по всей серии опытов. В этом случае относительную ошибку оценивают как отношение абсолютной ошибки к среднему значению константы скорости.

стве параметра кинетического уравнения (3). Константу скорости k' вычисляют по уравнению (5) и, учитывая α , указывают ее размерность.

Изменяют температуру опыта на 10 °С и проводят опыт. Определяют k и k' . Энергию активации рассчитывают по формуле (8).

В заключение следует сделать ряд замечаний:

1. Иод, образовавшийся в реакции (1), реагирует с пероксидом водорода с выделением кислорода: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- + \text{O}_2$. Протекание этой побочной реакции является нежелательным. Чтобы она не искажала кинетику, добавление тиосульфата натрия в раствор необходимо проводить сразу же после появления голубой окраски.

2. Изменение концентрации реагентов за счет увеличения объема раствора в результате добавления 6–8 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ мало и при необходимости может быть учтено.

Оборудование и посуда

Стакан на 250 мл

Колба на 50 мл

Мерный цилиндр на 100 мл

Бюретка на 20 мл

Мерный цилиндр на 10 мл

Секундомер

Реактивы

0.1 н раствор NaI (KI) — до 100 мл

2 н раствор H_2SO_4 — 5 мл

0.05 н раствор H_2O_2 — до 20 мл

1 % раствор крахмала — 0.2 мл

0.05 н раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — до 20 мл

Насыщенный раствор молибдата аммония — 0.2 мл

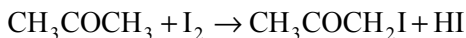
Работа 2

ИОДИРОВАНИЕ АЦЕТОНА

Описание работы

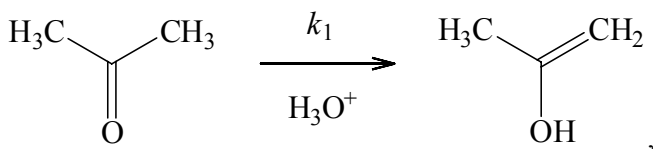
Реакция иодирования ацетона исследуется в практикуме с целью освоить один из методов изучения кинетики реакций, протекающих по механизму кислотно-основного катализа.

Реакция

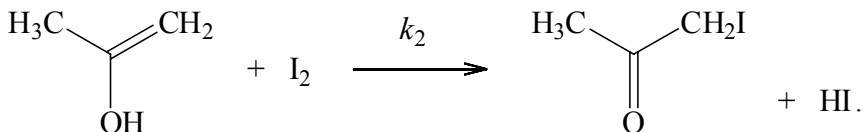


идет с заметной скоростью только в кислой или щелочной среде. В работе исследуется случай кислотного катализа. При этом, как нетрудно заметить, в ходе процесса концентрация кислоты увеличивается и реакция, таким образом, самоускоряется. Подобные процессы называются автокаталитическими.

Реакция протекает в две стадии. На первой стадии происходит таутомерное превращение кетона в енол:



который затем уже реагирует с иодом:



Первая стадия процесса протекает очень медленно. Скорость всей реакции определяется скоростью этой стадии и зависит, таким образом, от концентрации ацетона c_a и ионов гидроксония (катализатора) и не зависит от концентрации иода. Значение константы скорости k с достаточной точностью совпадает с константой скорости первой стадии:

$$-\frac{dc_a}{dt} = k \cdot c_a \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} . \quad (1)$$

Введем обозначения: a и b — числа молей ацетона и гидроксония в начальный момент времени, соответственно. Пусть к моменту времени t прореагировало x молей ацетона. При этом образовалось дополнительно x молей кислоты и прореагировало x молей иода. Последнее обстоятельство позволяет находить x по убыли иода в реакционной смеси.

С учетом изложенного можно записать:

$$c_a = \frac{a-x}{V} , \quad (2)$$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{b+x}{V} , \quad (3)$$

где V — объем пробы (0.02 л).

Подстановка (2) и (3) в (1) позволяет получить кинетическое уравнение:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{V} (a-x)(b+x) . \quad (4)$$

После интегрирования (4) имеем:

$$k = \frac{V}{(a+b)t} \ln \frac{(b+x)a}{(a-x)b} . \quad (5)$$

Таким образом, задача опыта сводится к нахождению значений x в определенные моменты t и вычислению константы k .

Кроме формулы (5), для расчета константы скорости k можно использовать следующее приближенное выражение:

$$k \approx \frac{x}{t} \cdot \frac{V}{a \cdot b} . \quad (6)$$

Оно легко получается из уравнения (4) при условии, что степень превращения $x \ll a, b$, а

$$\frac{dx}{dt} \approx \frac{x}{t} . \quad (7)$$

Эти приближенные соотношения выполняются в ходе реакции иодирования ацетона, поскольку состав исходной смеси таков, что начальная концентрация иода много меньше начальных концентраций ацетона и гидроксониевых ионов:

$$c_{I_2}^0 \ll \frac{a}{V}, \frac{b}{V}. \quad (8)$$

Приближенную формулу (6) можно получить также из точного соотношения (5), если воспользоваться разложением в ряд:

$$\ln(1 + x/b) \approx x/b \text{ и } \ln(1 - x/a) \approx -x/a.$$

Величина x определяется по количеству прореагировавшего иода путем титрования проб раствором тиосульфата натрия. Формулы для расчета a , b и x приведены далее.

Выполнение работы, расчеты

Для выполнения работы потребуется: мерная колба объемом 250 мл с плотно закрывающейся пробкой, коническая колбочка для титрования на 50–100 мл, пипетка на 20 мл с резиновой грушей для отбора проб на анализ, термостат и следующие растворы и реактивы: 0.01 н титрованный раствор тиосульфата натрия, 1.0 н раствор соляной кислоты, ацетон, 0.1 н раствор иода в 4 % растворе иодида калия, 0.1 н раствор бикарбоната натрия (для нейтрализации кислоты) и раствор крахмала.

Преподаватель указывает:

- а) температуру, при которой ведется опыт,
- б) исходное количество соляной кислоты и ацетона.

В мерную колбу на 250 мл наливают 20 мл 0.1 н раствора иода, прибавляют заданное количество 1 н раствора HCl (от 15 до 30 мл) и доливают дистиллированной водой так, чтобы до метки оставалось примерно 5 мл. Колбу помещают в термостат с заданной температурой.

Спустя 10 минут колбу вынимают из термостата и вливают в нее с помощью микробюретки заданное количество ацетона (от 1.5 до 4 г) (плотность ацетона при 20 °C равна 0.79 г/мл, молекулярный вес 58.07). Включают секундомер, доводят до метки дистиллированной водой, плотно закрывают, тщательно перемешивают и тут же отби-

рают на анализ первую пробу. Колбу возвращают в термостат. Все операции после того как колба вынута из термостата, следует проводить, по возможности, быстро. Время достаточно измерять с точностью до 1 минуты.

Отбор проб проводится каждые 10 минут в течение 1–2 часов, пока раствор не обесцветится. Для нейтрализации кислоты-катализатора в колбочку для титрования наливают предварительно рассчитанное эквивалентное количество 0.1 *n* раствора бикарбоната натрия (15–30 *мл*). Из реакционного сосуда с помощью пипетки и резиновой груши отбирают 20 *мл* смеси и выливают в ту же колбочку. Записывают время отбора пробы, именно к нему относят результат последующего титрования. Титруют раствором тиосульфата натрия. Крахмал добавляют к концу титрования, определяемому по изменению окраски раствора до светло-желтой. При титровании следует иметь в виду, что комплекс крахмала с иодом разрушается не мгновенно, и последние капли тиосульфата необходимо прибавлять с интервалом в 15–20 секунд. Титрование производится до полного исчезновения синей окраски растворенного комплекса. Не следует добиваться разрушения осадка иодкрахмального комплекса, так как это ведет к «перетитрованию».

По завершении работы оформляют отчет, в котором указывают температуру опыта, концентрацию HCl и I₂ (*моль/л*), количество ацетона в момент смешения — начала реакции, а также число молей ацетона в начальный момент в 20 *мл* раствора (*a*), рассчитываемое по формуле:

$$a = \frac{V_{\text{ац}}(\text{мл}) \cdot \rho_{\text{ац}} \cdot 20}{M_{\text{ац}} \cdot 250}, \quad (9)$$

и число грамм-ионов H₃O⁺ в 20 *мл* раствора в начальный момент (*b*)

$$b = \frac{V_{\text{HCl}}(\text{мл}) \cdot N_{\text{HCl}} \cdot 20}{1000 \cdot 250}. \quad (10)$$

Затем строят график зависимости $V_t = V_t(t)$, где V_t — объем тиосульфата, пошедший на титрование пробы (20 *мл*). По графику с помощью линейной экстраполяции находят объем $V_0 = V_t(t=0)$, соответствующий титрованию в начальный момент времени.

Оформляют таблицу:

№ пробы	Время t от начала опыта, мин	V_t , мл	$x = 0.5 \cdot (V_0 - V_t) \cdot c \cdot 10^{-3}$, моль	k , л/(моль · мин)	
				ф-ла (5)	ф-ла (6)

Здесь c — титр (моль/л) тиосульфата натрия, k — константа скорости. Расчет k ведут как по точной формуле (5), так и по приближенной (6).

Далее находят $k_{\text{ср}}$ — среднее значение для двух способов расчета, абсолютную и относительную ошибку.

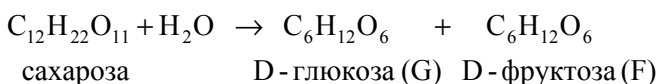
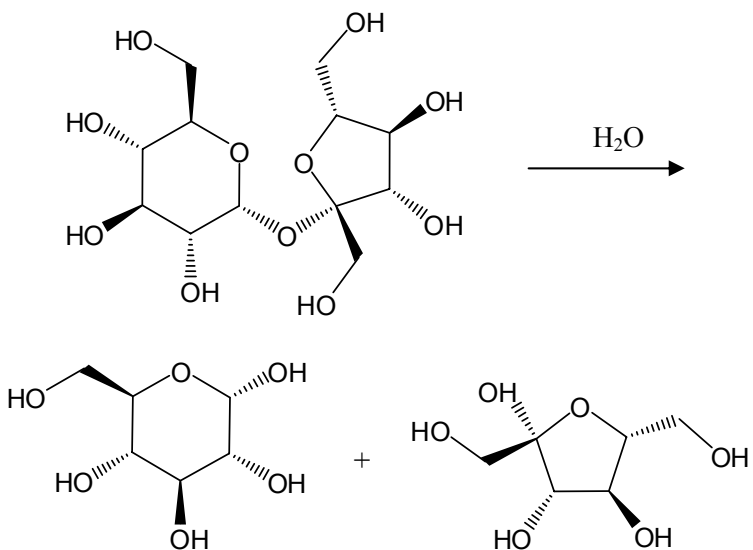
Для нахождения энергии активации проводят работу описанным выше образом при другой температуре. Энергию активации рассчитывают по формуле (8) из работы № 1.

Работа 3

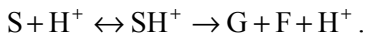
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА САХАРОЗЫ

Описание работы

Сахароза гидролизуется с образованием D-глюкозы и D-фруктозы (инвертный сахар):



Без катализаторов реакция практически не идет. Гидролиз ускоряется при добавлении кислот (специфический катализ). Предложен следующий механизм:



Равновесие на первой стадии устанавливается очень быстро, распад комплекса SH⁺ на продукты является лимитирующим. Реакция проводится в водных растворах с начальной концентрацией сахарозы около 10 % масс. Однако из-за большой разницы молекулярных весов воды (18) и сахарозы (344) молярно-объемная концентра-

ция раствора сахарозы невелика. Изменение концентрации воды в ходе опыта незначительно и поэтому им можно пренебречь. Реакция имеет первый порядок как по сахарозе, так и по гидроксониевым ионам. Константа скорости псевдопервого порядка равна:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0^s}{c^s}. \quad (1)$$

Здесь c_0^s и c^s — начальная и текущая концентрации сахарозы, k зависит от концентрации гидроксониевых ионов:

$$k = k_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]. \quad (2)$$

Сахароза и продукты ее гидролиза обладают асимметрическими атомами углерода и являются оптически активными или деятельными. При прохождении линейно поляризованного света через растворы этих веществ наблюдается вращение плоскости поляризации*. Сахароза вращает вправо, а раствор продуктов гидролиза — влево**.

Для растворов известен закон, согласно которому угол поворота плоскости поляризации α прямо пропорционален толщине слоя раствора d и концентрации c активного вещества:

$$\alpha = [\alpha] \cdot d \cdot c. \quad (3)$$

Коэффициент пропорциональности $[\alpha]$ принято выражать в градусах, d — в дециметрах, а c — в $г/см^3$; тогда $[\alpha]$ называют удельным вращением. Оно является характеристикой вращательной способности вещества и зависит от температуры, длины волны и растворителя. При 20 °С и желтой линии D натриевого спектра $\lambda = 589.3$ нм для водных растворов сахарозы $[\alpha]^{20} = 66.5^\circ$; для глюкозы $[\alpha]^{20} = 52.7^\circ$; для фруктозы $[\alpha]^{20} = -92^\circ$. Так как фруктоза вращает сильно влево, то при гидролизе угол поворота уменьшается вплоть до отрицательных величин. По этой причине реакцию часто называют инверсией (переворачивание, перестановка). Для смеси опти-

* Плоскостью поляризации называется плоскость, в которой расположен магнитный вектор.

** По отношению к наблюдателю, смотрящему навстречу световому пучку, вращение вправо означает поворот по часовой стрелке, влево — против часовой стрелки.

чески активных веществ угол поворота равен алгебраической сумме углов поворота для каждого оптически активного вещества.

Тогда формула (1) принимает следующий вид:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}, \quad (4)$$

где α_0 , α и α_∞ равны начальному, текущему и конечному значениям угла вращения соответственно. Последнюю формулу используют для расчета k по экспериментальным данным.

Настоящая работа дает пример использования физико-химического метода анализа — поляриметрии — в кинетическом исследовании. Угол вращения определяют с помощью поляриметра. Схема полутеневого поляриметра дана на рисунке 1. Основными узлами прибора являются поляризатор, состоящий из двух поляризационных призм 3 и 4, и анализатор 6. Монохроматический пучок света, проходя через поляризатор, становится линейно-поляризованным. Маленькая призма 4, закрывающая половину оптического поля, установлена по отношению к призме 3 так, что плоскости поляризации света в двух половинах светового пучка образуют небольшой угол. Анализатор 6, представляющий тоже поляризационную призму, вращается вокруг оптической оси прибора. Если анализатор повернуть так, что плоскость поляризации света, входящего в него, перпендикулярна к плоскости поляризации выходящего света, то свет через анализатор не пройдет. Соответствующая половина поля, наблюдаемая в окуляр 7, будет темной, а другая — светлой (см. рис. 2). Между двумя положениями анализатора, отвечающими затемнению одной из половин поля, существует некоторое промежуточное, при котором достигается равенство яркости полей. В нем яркость невелика (установка на «полутень»). При внесении поляри-

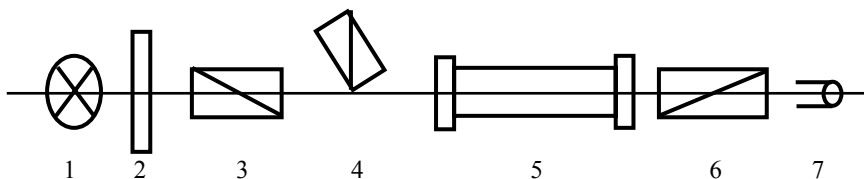


Рис. 1. Оптическая схема полутеневого поляриметра:

1 — источник света; 2 — светофильтр; 3, 4 — поляризатор;
5 — поляриметрическая трубка; 6 — анализатор, 7 — окуляр.

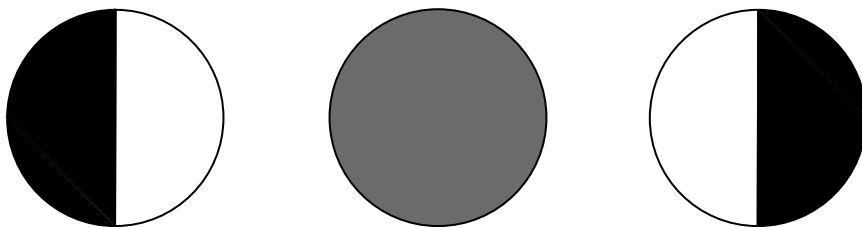


Рис. 2. Вид полутеневого поля.

метрической трубки с оптически активным веществом одинаковая яркость полей нарушается. Если повернуть анализатор на угол, равный углу вращения плоскости поляризации, то прежнее равенство яркостей восстанавливается.

Изучение кинетики ведут также на приборах, предназначенных для определения в растворах сахарозы и называемых сахариметрами. В основу работы положен полутеневой метод. Познакомиться с оптической схемой сахариметра можно по описанию. Здесь лишь укажем следующее. Угол вращения определяется по шкале и нониусу, которые наблюдаются через лупу, расположенную выше окуляра. Отсчет показаний понятен из рисунка 3.

В сахариметре применена международная сахарная шкала. 100°S этой шкалы соответствуют 34.62° угловым.

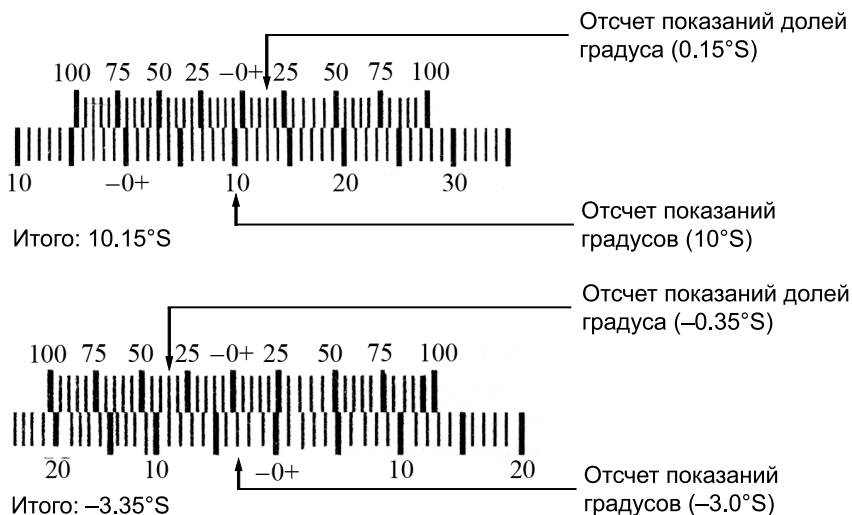


Рис. 3. Шкала и нониус сахариметра.

Выполнение работы

В колбу на 50 см^3 наливают 20 % раствор сахарозы, закрывают колбу пробкой и помещают ее в термостат с температурой 25°C или 35°C . В мерную колбу на 50 см^3 приливают из мерного цилиндра от 5 до 25 см^3 4 н раствора соляной кислоты. Объем раствора кислоты и температура опыта задаются преподавателем. Колбу, закрытую пробкой, помещают в термостат. Туда же ставят колбу с небольшим количеством (около 25 см^3) дистиллированной воды. Пока растворы термостатируются, следует освоить работу на сахариметре. Кювету перед заполнением ополаскивают 2–3 раза рабочим раствором (это нужно делать перед каждым заполнением). Заливают в нее дистиллированную воду так, чтобы над краем трубки образовался мениск. Тщательно протертое фильтровальной бумагой покровное стекло быстро надвигают сбоку так, чтобы в трубку не попал воздух. Под сухой навинчивающийся штуцер кладут сухую прокладку и, не прилагая больших усилий, плотно прижимают стекло. Включают поляриметр в сеть, включают осветитель, работают с желтым светофильтром. Устанавливают окуляр зрительной трубы на максимальную резкость изображения вертикальной линии раздела полей сравнения, устанавливают на максимальную резкость лупу шкалы и нониуса. Яркость полей зрения зависит от накала лампы, он регулируется резистором и подбирается так, чтобы разница в яркости полей сравнения воспринималась наиболее четко. Помещают кювету в кюветное отделение вплотную к анализатору, уравнивают яркость полей сравнения вращением рукоятки клинового компенсатора. Дистиллированная вода должна давать нулевую или не сильно отличающуюся от нуля величину угла вращения. Сообщают угол вращения преподавателю.

После этого измеряют начальную величину угла вращения раствора сахарозы α_0 . Заполняют кювету раствором чистого сахара и определяют его угол вращения α'_0 . Величину α'_0 сообщают преподавателю. В опытах по кинетике используют в два раза более разбавленный раствор, поэтому α_0 рассчитывают по формуле:

$$\alpha_0 = 0.5\alpha'_0. \quad (5)$$

После этого готовят реакционную смесь. Отбирают пипеткой на 25 см^3 раствор сахарозы. Секундомер включают в момент начала добавления сахарозы в мерную колбу с кислотой. Если нужно, то недостающее до 50 см^3 количество жидкости доливают до метки дистиллированной водой, снова отмечают время. За момент начала реакции принимают середину интервала времени приготовления раствора. Это время следует в дальнейшем вычитать из показаний секундомера в момент определения угла вращения. Смесь тщательно перемешивают и заполняют поляриметрическую трубку. Определяют угол вращения. В начале опыта измерения ведут через 1–5 минут, потом реже — через 10–15 минут. Чем больше концентрация кислоты, тем быстрее идет реакция и короче интервал времени между измерениями. Опыт ведут в течение 1–2 часов. Между измерениями следует отключать источник света.

Для определения α_∞ — угла вращения по завершении реакции помещают раствор, оставшийся в мерной колбе, в термостат с температурой не выше 70°C на полчаса. При повышенной температуре реакция заканчивается быстрее. Затем доводят раствор до температуры опыта и выдерживают его в термостате еще полчаса. Заполняют трубку и измеряют α_∞ . Термостатирование необходимо, так как вследствие существования как у глюкозы, так и у фруктозы равновесия между α - и β -формами, величина α_∞ меняется с температурой. По окончании опыта для предотвращения коррозии кювету, штупера, покровные стекла и резиновые прокладки тщательно отмывают от кислоты под проточной водой и оставляют просушиваться. Протирают кюветное отделение сахариметра.

Расчет константы скорости

Константу скорости рассчитывают по уравнению (4). Кроме того, нужно сделать графический расчет k , построив зависимость $\ln(\alpha - \alpha_\infty)$ как функцию t . Константа скорости равна тангенсу угла наклона прямой, взятому с противоположным знаком. По величине отрезка, отсекаемого на оси ординат при $t=0$ и найденного путем экстраполяции графика, находят α_0 и сравнивают его с вычисленным по формуле (5). Экспериментальные данные и результаты расчета сводят в таблицу.

**Экспериментальные данные
и результаты расчета кинетики реакции гидролиза сахарозы**

Температура _____ °C
 Концентрация сахарозы _____ %
 Катализатор, начальная концентрация _____ M
 Объем раствора катализатора _____ см³
 Концентрация катализатора в реагирующей смеси _____ M
 Начальное вращение, α_0 _____ °S
 Конечное вращение, α_∞ _____ °S
 Разница, $\alpha_0 - \alpha_\infty$ _____ °S

№ п/п	Время t , мин	Угол вращения α , °S	$\alpha - \alpha_\infty$, °S	$\ln(\alpha - \alpha_\infty)$	k , мин ⁻¹

k (из графика) = _____ ,

$k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ = _____ — для сильных кислот.

Находят $k_{\text{ср}}$ и сравнивают со значением k , полученным из графика. Рассчитывают абсолютную и относительную ошибку.

Если принять, что сильные кислоты полностью диссоциированы, то из формулы (2) находят $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$. Если имеются данные по константам k для тех же растворов, но при другой температуре, то энергию активации E_a рассчитывают по формуле:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2}. \quad (6)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости при температурах T_1 и T_2 .

Приборы и посуда

- | | |
|--------------------|---|
| 1. Сахариметр | 5. Пипетка на 25 см ³ |
| 2. Термостат | 6. Мерная колба на 50 см ³ с пробкой |
| 3. Колба с пробкой | 7. Колба на 150 см ³ |
| 4. Мерный цилиндр | |

Дополнительно: Кристаллизатор с нагревателем под горячую воду.

Реактивы

1. Сахароза
 2. Кислоты — HCl , H_2SO_4 — 4 н
 3. Дистиллированная вода
-

РАБОТА 4

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ГАЗОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

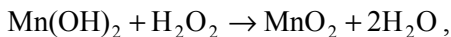
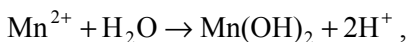
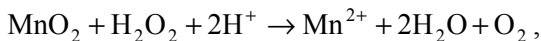
Описание работы

Распад H_2O_2 в водных растворах при обычных температурах идет довольно медленно:



Увеличение скорости происходит под влиянием различных веществ. Гомогенный катализ наблюдается, например, в присутствии ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Γ , WO_4^{2-} . Реакция гетерогенного катализа идет при добавлении твердых веществ: металлов (Pt, Co, Cu, Ni и другие), оксидов (MnO_2 , Al_2O_3 и др.).

Целью настоящей работы является изучение кинетики гетерогенного катализа реакции распада пероксида водорода в присутствии диоксида марганца — MnO_2 . Катализ разложения пероксида водорода диоксидом марганца происходит, по-видимому, в окислительно-восстановительном цикле и может быть представлен схемой:



где MnO_2 — окисленная, а соединение двухвалентного марганца — восстановленная форма катализатора.

Порядок по концентрации H_2O_2 — первый, расчет константы скорости k ведут, используя формулу:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^0}{[\text{H}_2\text{O}_2]}. \quad (2)$$

При постоянных температуре и давлении начальная концентрация пероксида водорода $[\text{H}_2\text{O}_2]^0$ и ее текущая концентрация $[\text{H}_2\text{O}_2]$

пропорциональны объемам кислорода, выделившегося к концу реакции $V_{O_2}^\infty$ и разности между $V_{O_2}^\infty$ и текущей величиной V_{O_2} соответственно:

$$\begin{aligned} [H_2O_2]^0 &\sim V_{O_2}^\infty, \\ [H_2O_2] &\sim V_{O_2}^\infty - V_{O_2}. \end{aligned} \quad (3)$$

В свою очередь, $V_{O_2}^\infty$ и V_{O_2} будут пропорциональны величинам общего увеличения объема к концу реакции — ΔV^∞ и к моменту времени t — ΔV :

$$\begin{aligned} V_{O_2}^\infty &\sim \Delta V^\infty, \\ V_{O_2} &\sim \Delta V. \end{aligned} \quad (4)$$

Тогда с учетом выражений (2)–(4) для расчета константы скорости получаем формулу:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\Delta V^\infty}{\Delta V^\infty - \Delta V}. \quad (5)$$

Таким образом, для расчета k достаточно знать величины общего увеличения объема газа в ходе реакции и по ее завершении.

Описание установки

Работа ведется на установке, изображенной на рисунке. Реактор 1 с реагирующей смесью соединен посредством шланга с газометрической бюреткой 2, которая имеет две трубки: основную и вспомогательную. За ходом реакции следят путем определения объема выделившегося газа. При постоянных температуре и давлении эта величина, как было установлено, пропорциональна количеству образовавшегося кислорода и разложившегося пероксида. Уравнительная склянка 3 соединена с газовой бюреткой шлангом. Газ из реактора поступает в основную трубку бюретки и вытесняет оттуда воду, заполняющую также и уравнительную склянку. Вспомогательная трубка соединена с атмосферой. Если положение уравнительной склянки таково, что уровни жидкости в основной и вспомогатель-

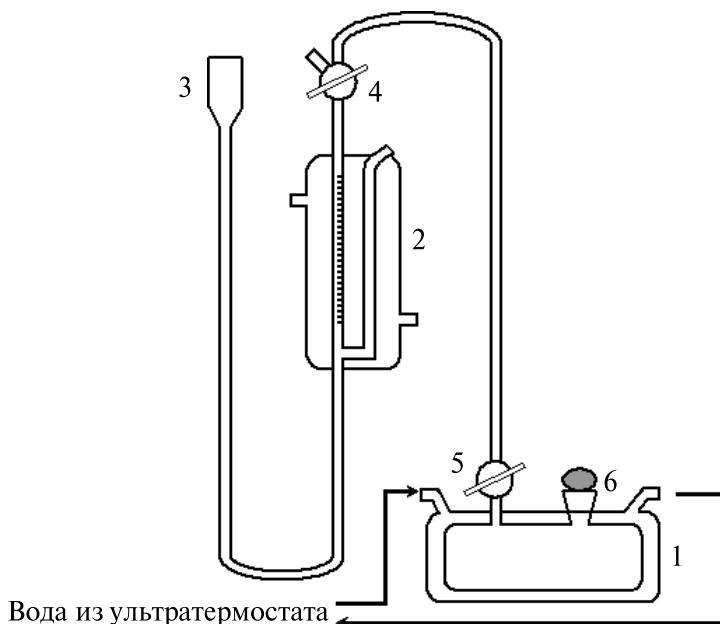


Рис. Газометрическая установка для изучения разложения H_2O_2 :

1 — реактор; 2 — газометрическая бюретка; 3 — уравнительная склянка; 4, 5 — краны; 6 — отверстие для заполнения реактора.

ной трубке выровнены, то давление в реакторе равно атмосферному. Реагирующая смесь термостатируется путем подачи воды из ультра-термостата во внешнюю рубашку реактора. Раствор в ходе реакции следует интенсивно перемешивать, например, поворачивая реактор из стороны в сторону. Тем самым уменьшается влияние диффузии на кинетику реакции, а также эффект пересыщения раствора, возникающий в результате образования кислорода.

Проведение опыта

Включают термостат и устанавливают нужную температуру ($15\text{ }^\circ\text{C}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$). Моют реактор концентрированной HCl и тщательно промывают дистиллированной водой.

После этого следует проверить установку на герметичность. Поднимают уравнительную склянку, доводят уровень жидкости в

бюретке до нулевой отметки. Краны 4 и 5 должны соединять реактор с газовой бюреткой, отверстие 6 закрывают пробкой, шлиф которой смазан вакуумной смазкой. Опускают уравнительную склянку вниз, создавая тем самым в системе разрежение. Если уровень воды в бюретке, опустившись до некоторой отметки, не опускается еще ниже в течение нескольких минут, то установку можно считать герметичной. В противном случае следует ликвидировать места утечек.

С помощью пипетки на 10, 20 или 25 см^3 (в зависимости от объема реактора) загружают в него раствор пероксида водорода концентрацией 0.1 *моль/л*. Термостатируют его в течение 10 мин. При открытом отверстии 6 производят установку уровня жидкости в газовой бюретке на нулевую отметку. Катализатор в количестве нескольких мг взвешивают в стаканчике на аналитических весах с точностью 0.0001 г. Температура опыта, объем H_2O_2 и количество катализатора задаются преподавателем.

При добавлении катализатора в раствор следует быть внимательным и точным в работе. Стаканчик с катализатором через отверстие 6 бросают в реактор и закрывают отверстие пробкой. Одновременно с включением секундомера начинают перемешивание смеси.

Работают вдвоем. Один определяет объем выделившегося газа при выровненных уровнях жидкости в основной и вспомогательной трубке (для выравнивания уровней надо опускать уравнительную склянку) и регистрирует время. Второй, поворачивая реактор из стороны в сторону, непрерывно перемешивает смесь и ведет запись. Измерения в начале опыта ведут каждые 10–15 секунд, а затем реже. Опыт заканчивают, если в течение 5–10 минут объем газа не увеличился. Определяют объем газа по окончании реакции — ΔV^∞ .

Расчеты

При расчете константы скорости k по формуле (5) учитывались бы кинетические данные, относящиеся к начальному периоду реакции. Это было бы равносильно предположению, что установившийся режим ее протекания, когда катализатор распределяется по всему объему раствора, реализуется сразу же с момента добавления его в

реактор ($t=0$). Это очевидно не так. Поэтому данные, относящиеся к начальной фазе реакции, приводят к несколько отличным величинам k .

Если в момент времени t' от начала реакции ($t' \approx 10-15$ с) объем газа равен V' , а в моменты времени t и t^∞ — V и V^∞ , то для расчета k имеем:

$$k = \frac{1}{t-t'} \ln \frac{V^\infty - V'}{V^\infty - V}. \quad (6)$$

Последняя формула получается из выражения (5), если начальные условия $V=V_0$ при $t=0$ заменить на другие: $V=V'$ при $t=t'$, которые отвечают установившемуся режиму.

Результаты опытов и расчетов заносятся в таблицу:

Таблица

Изучение кинетики разложения пероксида водорода

Катализатор MnO_2 _____ мг
 Объем раствора пероксида водорода _____ $см^3$
 Температура опыта _____ $^\circ C$
 Время t' от начала реакции _____ с
 Объем V' _____ $см^3$
 Объем газа по окончании реакции V^∞ _____ $см^3$

Время от начала реакции t , с	Объем газа V , $см^3$	$\ln(V^\infty - V)$	$k = \frac{1}{t-t'} \ln \frac{V^\infty - V'}{V^\infty - V}, c^{-1}$

Расчет константы скорости ведут по формуле (6). На основании полученных данных находят $k_{ср}$ и величины абсолютных и относительных ошибок.

Следует также провести графический расчет константы. Запишем формулу (6) в таком виде:

$$\ln(V^\infty - V) = -k(t-t') + \ln(V^\infty - V'). \quad (7)$$

Отсюда следует, что график, полученный по экспериментальным данным в координатах $\ln(V^\infty - V) - (t - t')$, даст прямую линию, тангенс угла наклона которой равен константе скорости k , взятой с противоположным знаком. Сравнивают полученную величину с $k_{\text{ср}}$.

На основании уравнения Лэнгмюра для адсорбции дают объяснение линейному характеру зависимости скорости реакции от концентрации пероксида водорода.

РАБОТА 5

ИЗУЧЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ

Колебательные процессы распространены чрезвычайно широко и уже давно являются объектом изучения во многих отраслях науки и техники. Это, например, хорошо всем известные механические, акустические, электромагнитные колебания. Периодические процессы играют важную роль в биологии: феномен биологических часов, колебания уровня популяций и т. д.

Интенсивное изучение колебательных химических реакций в гомогенном растворе началось сравнительно недавно, с середины 50-х годов, когда Белоусовым была открыта колебательная реакция окисления лимонной кислоты бромат-ионами в кислой среде с ионами церия в качестве катализатора. В ходе реакции наблюдалось периодическое изменение желтой окраски раствора, связанное с колебаниями концентрации ионов Ce^{4+} . Большой вклад в изучение колебательных реакций внесли советские ученые. Жаботинским была исследована реакция окисления, где вместо лимонной кислоты бралась малоновая $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, а остальные составляющие были те же, что и в предыдущей системе.

С кинетической точки зрения колебательные реакции — это сложные многостадийные последовательно-параллельные химиче-

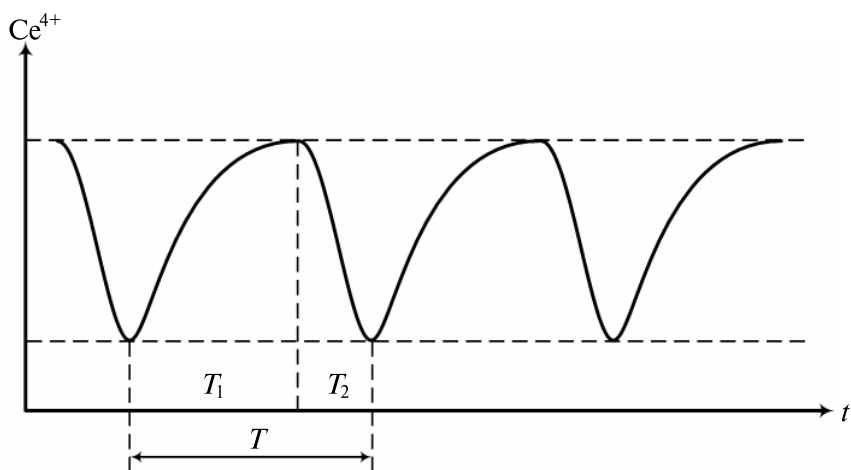
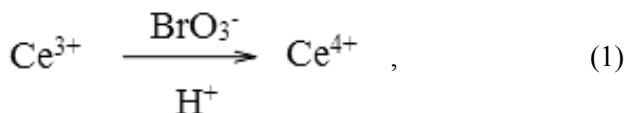


Рис. Автоколебания концентрации Ce^{4+} .

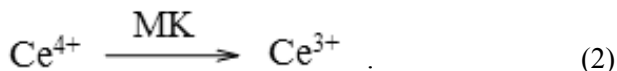
ские процессы. Характерная особенность таких реакций — колебания концентрации некоторых промежуточных веществ.

Рассмотрим реакцию Жаботинского — окисление малоновой кислоты броматом калия в присутствии сульфата церия в кислой среде. Временные автоколебания концентрации Ce^{4+} схематически показаны на рисунке. Это затухающие колебания, период которых (T) делится на две части: T_1 — фаза нарастания и T_2 — фаза падения концентрации Ce^{4+} .

Изучение реакции Жаботинского представляет собой чрезвычайно сложную экспериментальную задачу и продолжается вплоть до настоящего времени. Последние схемы, наиболее полно количественно отражающие механизм реакции, включают до двух десятков стадий. Однако, для того, чтобы понять как возникают осцилляции, можно рассмотреть более простые схемы. Согласно одной из них реакция в соответствии с фазами колебания состоит из двух стадий: на первой стадии Ce^{3+} окисляется броматом в кислой среде:

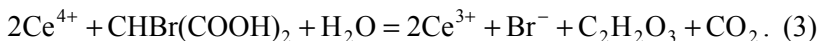


на второй стадии Ce^{4+} восстанавливается малоновой кислотой:



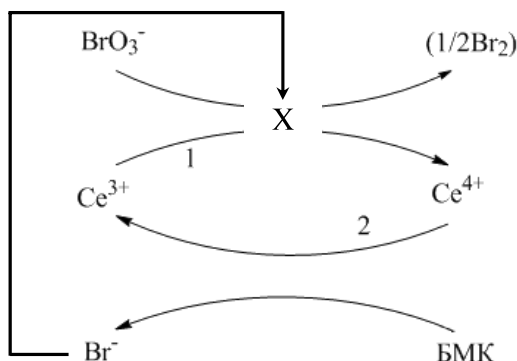
Продукты восстановления бромата, образующиеся на первой стадии, бромруют малоновую кислоту. Получающиеся бромпроизводные малоновой кислоты разрушаются с выделением Br^- . Бромид является сильным ингибитором реакции (1).

Качественно этот колебательный процесс можно описать следующим образом. Пусть в системе имеется некоторое количество ионов Ce^{4+} . Последние, наряду с реакцией (2), реагируют также с броммалоновой кислотой, давая бромид-ион:



Бромид-ион, будучи сильным ингибитором реакции (1), взаимодействует с активными частицами этой реакции и с некоторой скоростью исчезает из системы. Если концентрация Br^- достаточно велика, то реакция (1) полностью заторможена. Уменьшение концентрации Ce^{4+} по мере протекания реакции (2) приводит, в соответствии с реакцией (3), к уменьшению накопления Br^- , концентрация бромид-ионов падает. В результате этого реакция (1) начинается с большей скоростью, концентрация Ce^{4+} возрастает, что вызывает, согласно (3), увеличение концентрации Br^- . В итоге реакция (1) снова резко затормаживается, и цикл повторяется.

Ниже приведена схема автоколебательной реакции окисления броммалоновой кислоты броматом, катализатор — ионы церия.



Причина возникновения колебаний концентрации заключается в наличии обратных связей между отдельными стадиями сложной реакции: положительных, когда продукт реакции ускоряет саму реакцию (автокатализ), и отрицательных, когда в ходе реакции вырабатывается ингибитор ее начальных стадий.

В настоящее время известно большое число систем с колебательными реакциями. В качестве восстановителя, кроме лимонной и малоновой кислоты, можно применять броммалоновую, щавелевоуксусную, яблочную, ацетондикарбоновую и другие кислоты. Подходящим окислителем, наряду с броматом, являются иодат, хлорат-ионы, а также пероксид водорода. Катализаторами могут быть ионы марганца, железа и кобальта.

Реакция Бриггса—Раушера

Реакция была открыта в 1973 г. Малоновая кислота окисляется пероксидом водорода и иодат-ионами в присутствии катализатора — ионов марганца. При добавлении в качестве индикатора крахмала наблюдаются колебания окраски раствора из бесцветной в желтую, а затем в синюю (трехцветный колебательный цикл), вызванные колебаниями концентрации иода. Комплекс иода с крахмалом окрашен в синий цвет. Изменение окраски раствора происходит через строго определенные периоды времени. Эта реакция известна под названием «иодные часы». Началу осцилляций предшествует индукционный период. Его продолжительность, а также четкость, устойчивость и воспроизводимость колебаний определяются значениями концентраций. Важно, что от них зависит и возможность самих колебаний. Дело в том, что существует определенная область концентраций, где возникают осцилляции. Вне этой области колебаний нет.

Экспериментальная часть

Работу ведут с тремя растворами, состав и концентрация которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

Концентрации растворов

Раствор № 1		Раствор № 2			Раствор № 3
KIO_3 моль/л	H_2SO_4 моль/л	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ моль/л	MnSO_4 моль/л	крахмал %	H_2O_2 моль/л
0.067	0.053	0.05	0.0067	0.1	7

Проведение опыта

Опыты ведут при температуре около 20 °С.

В химический стакан на 250 см³ налить из мерного цилиндра 40 см³ раствора № 1. Стакан поставить на магнитную мешалку, положить магнит и включить мешалку. Чтобы смена окраски происходила резко, перемешивание раствора должно быть интенсивным. В

два других стакана отмерить порознь 20 см³ растворов № 2 и № 3. Затем, не прекращая перемешивания, добавить одновременно и быстро содержимое этих двух стаканов к первому раствору. Включить секундомер.

Задание

1. Отметить и записать время появления первого желтого окрашивания — индукционный период.

2. Отмечать и записывать время появления голубых окрашиваний. Определить периоды колебаний, т. е. время от появления одного голубого окрашивания до появления другого голубого окрашивания.

3. Каково число колебаний?

4. Какова продолжительность реакции, т. е. время от начала реакции (смешивания) до момента прекращения колебаний?

Повторить опыт еще раз, но, в отличие от первого, увеличить объем раствора пероксида водорода в два раза. Результаты опытов занести в таблицу 2.

Таблица 2

№ опыта	Индукционный период, с	Периоды колебаний, с	Число колебаний	Продолжительность реакции, с

Факторы. влияющие на результаты опытов

1. Чистота посуды.

2. Хлорид-ионы, даже в очень малой концентрации, препятствуют осцилляциям. Не смачивайте пальцы растворами и не касайтесь ими внутренних поверхностей посуды.

РАБОТА 6

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРАСИТЕЛЯ МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕНОВОГО С КИСЛОТОЙ И ЩЕЛОЧЬЮ

Введение

Данная лабораторная работа ставит учебной целью ознакомление студентов с применением в химической кинетике спектральных методов анализа. В качестве спектрального прибора используется простой фотоэлектрический колориметр КФ-77. Аналитическое использование спектральных методов основано, как известно, на законе Бугера-Ламберта-Бера, согласно которому имеет место пропорциональность между оптической плотностью раствора и концентрацией поглощающего свет вещества:

$$D = \varepsilon cl, \quad (1)$$

где D — оптическая плотность, c — концентрация, ε — постоянная, называемая молярным коэффициентом поглощения, l — толщина кюветы. Оптическая плотность определяется по формуле:

$$D = \lg(I_0 / I) = \lg(100 / T), \quad (2)$$

где I_0, I — интенсивность света до кюветы с раствором и по выходе из нее, T (%) — «пропускание», считываемое со шкалы прибора. За 100 % при этом принимают чистый растворитель (в этой работе — дистиллированная вода). Возможность применения спектральных методов в кинетике видна из формулы (1). Действительно, если определить скорость реакции как dc/dt (что справедливо для разбавленных растворов), то, согласно (1):

$$dc/dt = \text{const} \cdot (dD/dt), \quad (3)$$

т. е. о скорости реакции можно судить по изменению во времени оптической плотности раствора.

Работа с прибором КФ-77

Фотоколориметр КФ-77 является однолучевым прибором, в котором монохроматизация света осуществляется с помощью стеклянных светофильтров, в качестве детектора излучения использован

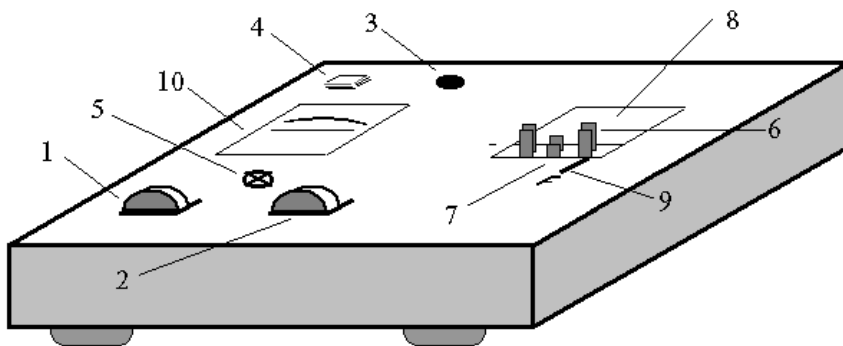


Рис. Общий вид фотоколориметра KF-77:

1 — точная регулировка чувствительности; 2 — грубая регулировка чувствительности; 3 — механический корректор нуля; 4 — сетевой выключатель; 5 — электрическая регулировка нуля; 6 — корзинка для кювет; 7 — светофильтр; 8 — крышка для кюветного отсека; 9 — указатель среднего (нейтрального) положения; 10 — измерительная шкала.

селеновый фотоэлемент. Фототок измеряется прибором магнитоэлектрической системы на 25 мкА со шкалами поглощения и пропускания. Следует пользоваться равномерной шкалой пропускания с ценой деления 1 %. Общий вид прибора представлен на рисунке.

Задания

Осмотреть выключенный прибор, изучить по рисунку назначение его частей.

Поставить корзинку для кювет в среднее положение. Залить в чистую сухую кювету дистиллированную воду и поместить кювету в корзинку. (Кюветы брать только за противоположащие матовые ребра, не прикасаясь пальцами к полированным граням!). Закрыть крышку кюветного отсека.

Вести регулятор усиления 2 в крайнее левое положение. Включить прибор кнопкой 4 и дать ему прогреться 10 мин.

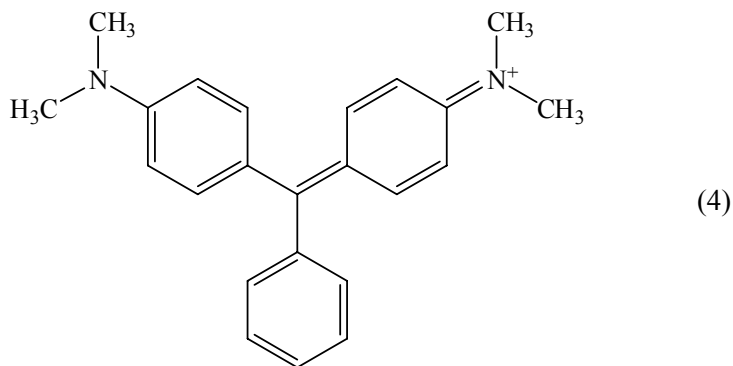
Передвинуть кювету рукояткой 6 к рабочему окну. Постепенно регулятором 2, а затем регулятором 1 установить на шкале показание $T = 100\%$. Подождать еще 5–7 минут и убедиться в отсутствии значительного дрейфа показаний. Кювета с водой остается в корзинке на протяжении всей работы.

Вернуть корзинку в нейтральное положение. Прибор должен показывать $T = 0$.

Далее следует работать по методикам, описанным в разделах «Реакция катиона МЗ с со щелочью» и «Реакция МЗ с кислотой». Рабочие растворы при этом заливаются во вторую кювету. После окончания очередного кинетического опыта кювету следует тщательно промыть дистиллированной водой и просушить полосками плотной фильтровальной бумаги. После каждого опыта следует проверять показания $T = 100\%$ для чистой воды и при необходимости подкорректировать его регулятором 1.

Общая характеристика изучаемых реакций

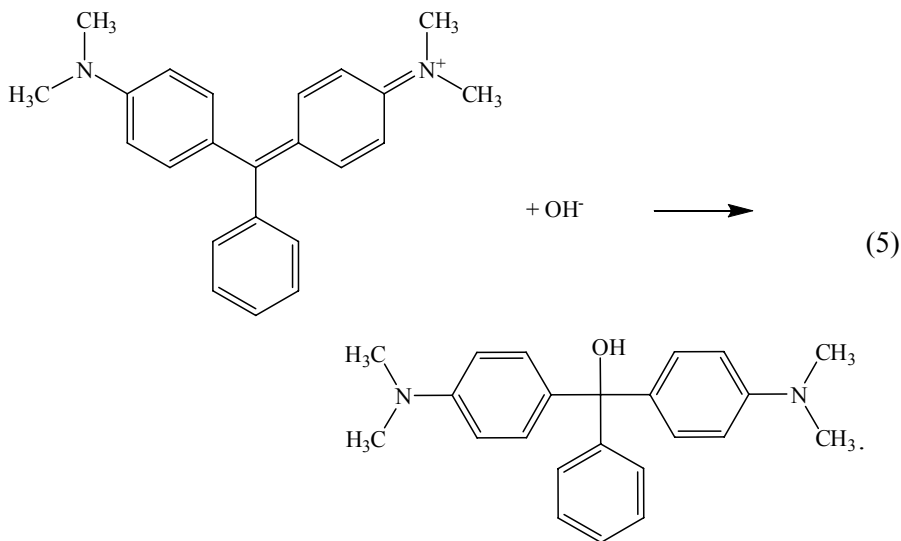
В работе исследуется кинетика взаимодействия красителя малахитового зеленого (далее МЗ) с кислотой и щелочью. Окрашенной является хиноидная форма катиона МЗ, имеющая строение:



При взаимодействии с кислотами и щелочами образуются другие формы (см. дальше), являющиеся бесцветными. Это позволяет следить за кинетикой по изменению поглощения света раствором. Максимум поглощения катионом (4) в приборе КФ-77 имеет место при использовании светофильтра 590 нм.

Реакция катиона МЗ со щелочью

Реакция приводит к образованию неокрашенной карбонильной формы красителя:



Хотя процесс является бимолекулярным, наблюдаемая в ходе выполнения работы кинетика отвечает псевдопервому порядку, т. к. концентрация щелочи берется существенно большей, чем концентрация красителя.

Выполнение работы

Следует проделать два кинетических опыта, отличающихся исходными концентрациями реагентов. Прежде всего, запишите температуру воздуха в помещении — это будет температура опыта.

1) В стаканчик мерной пипеткой внести 5 мл красителя (10^{-5} M). С помощью мерной пипетки на 1 мл добавить раствор NaOH (объем указывается преподавателем), немедленно включить секундомер. Смесь быстро перемешать и заполнить ею кювету, которую поместить в фотоколориметр, предварительно (см. выше) выставленный на 100 % пропускания для чистого растворителя. Первый отсчет сделать в конце первой минуты и далее записывать T (%) каждую минуту. В щелочной среде реакция протекает необратимо до полного перехода красителя в бесцветную форму, Измерения однако следует заканчивать после достижения значения $T=80$ %, т. к. далее резко возрастает ошибка.

2) Опыт повторить точно так же, но к 5 мл раствора красителя прилить другой объем щелочи (указывается преподавателем).

Обработка результатов

Кинетический закон псевдопервого порядка через оптическую плотность запишется так:

$$D = D_0 \cdot e^{-k't}, \quad (6)$$

где D_0 — значение D в момент $t = 0$, k' — константа скорости псевдопервого порядка. Отсюда:

$$\Delta \ln D = -k' \Delta t. \quad (7)$$

Формула (7) дает изменение логарифма оптической плотности за интервал времени Δt . В работе измерения выполнялись через минуту ($\Delta t = 1 \text{ мин}$), откуда следует, согласно (7), что $\Delta \ln D$ за 1 минуту численно равен $-k'$. В ходе опытов, однако, за счет ошибок измерений, флуктуации температуры, некоторого изменения ионной силы раствора константы k' , рассчитанные по отдельным точкам, будут несколько различаться. Следует, поэтому, рассчитать $\Delta \ln D$ для всех пар последовательных измерений и найти среднее значение. После этого вычислить константу:

$$k' = -(\Delta \ln D)_{\text{cp}} (\text{мин}^{-1}). \quad (8)$$

Истинную константу скорости 2-го порядка вычисляем с использованием концентрации щелочи:

$$k = k' / [\text{OH}^-]. \quad (9)$$

Последняя рассчитывается с учетом разбавления по формуле:

$$[\text{OH}^-] = \frac{M_{\text{NaOH}} \cdot V}{5 + V}. \quad (10)$$

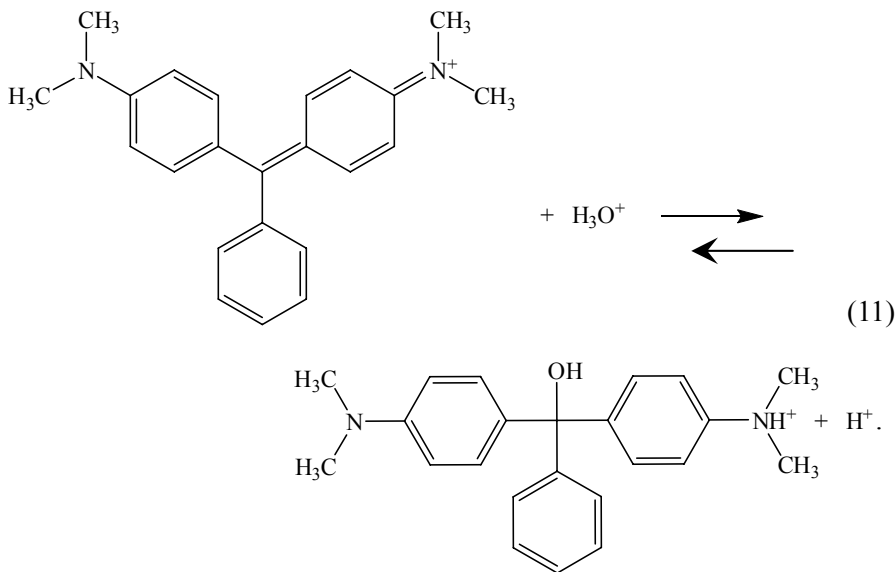
где V — объем щелочи (мл), M_{NaOH} — ее концентрация. Таким образом, в таблице протокола следует привести графы:

Время t , мин	Пропускание T (%)	Оптическая плотность D	$\ln D$	$\Delta \ln D$

Далее приводятся значения $\Delta \ln D_{cp}$, k' , k и ошибки. Обязательно указать в протоколе температуру, при которой изучалась кинетика!

Реакция МЗ с кислотой

Реакция в кинетическом плане весьма сложна. В общем виде схему реакции можно представить следующим образом:



В отличие от реакции со щелочью, превращение в кислой среде идет до состояния химического равновесия. В работе предлагается наблюдать за кинетикой обратимого процесса, ход которого описывается следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{x_p - x}{x_p} = e^{-(k_1 + k_{-1})t}, \quad (12)$$

где x и x_p — текущее и равновесное приращение концентрации продукта, k_1 и k_{-1} — константы скорости реакций псевдопервого порядка в прямом и обратном направлениях соответственно.

Выполнение работы

Мерной пипеткой отмерить в стаканчик 5 мл раствора МЗ (концентрация $5 \cdot 10^{-5} M$). Добавить другой пипеткой 5 мл 0.1 M раствора HCl. Включить секундомер. Смесь быстро перемешать и залить в кювету. Поместить кювету в колориметр. Первый отсчет снять в конце первой минуты и далее записывать величину пропускания через каждую минуту. Об окончании процесса можно судить по установлению постоянного значения T , отвечающего равновесию при данных условиях. Записать температуру опыта.

Обработка результатов

1) Для каждой экспериментальной точки вычислить значение оптической плотности. Построить график зависимости D от времени. Так как оптическая плотность пропорциональна концентрации, то этот график является аналогом кинетической кривой.

2) Вычислить разности значений D для последовательных измерений. Эти разности с точностью до постоянного множителя соответствуют изменению концентрации красителя за 1 мин. Таким образом, ΔD за 1 мин является мерой скорости реакции (11) по окрашенной форме. Построить график в координатах $\Delta D - t$, который будет описывать зависимость скорости реакции от времени от начала реакции вплоть до состояния химического равновесия. Отметить, как меняется скорость со временем, и чему она равна в состоянии равновесия.

3) Вычислить величину

$$K = \frac{D_0 - D^\infty}{D^\infty}, \quad (13)$$

имеющую смысл константы равновесия между исходной и конечной формой красителя. При этом значение D^∞ , равное оптической плотности при равновесии, берется прямо из опыта, а D_0 , равное оптической плотности в начале реакции, можно найти экстраполяцией графика $D(t)$ к значению $t = 0$.

4) Используя уравнение (12), записанное в виде:

$$\ln(D - D^\infty) = -(k_1 + k_{-1})t + \ln(D_0 - D^\infty), \quad (14)$$

найти k_1 и k_{-1} . При переходе от уравнения (12) к (14) учитывают, что $x_p - x \sim D - D^\infty$, а $x_p \sim D_0 - D^\infty$. Построить график в координатах $\ln(D - D^\infty) - t$. По наклону прямой на начальном участке (примерно первые 10–12 минут), взятому с противоположным знаком, определить сумму констант скоростей прямой и обратной реакций ($k_1 + k_{-1}$). Сочетая этот результат с константой равновесия

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad (15)$$

найденной в пункте 3, рассчитывают k_1 и k_{-1} порознь.

В таблице протокола привести следующие данные:

Время t , мин	Пропускание T (%)	Оптическая плотность D	ΔD	$\ln(D - D^\infty)$

Оборудование рабочего места

1. Прибор KF-77
2. Стаканчик стеклянный — 3 шт.
3. Набор мерных пипеток (1 мл, 5 мл) — общий на два прибора
4. Кюветы к прибору KF-77 — 2 шт.
5. Секундомер

Учебное издание

Панов Михаил Юрьевич, **Первухин** Олег Константинович,
Рахимов Виктор Ильдусович, **Тарасова** Елена Витальевна

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Подготовка оригинал-макета:

Олег Владимиров

Издательство «ВВМ»

E-mail: vvm@oop.chem.spbu.ru

Подписано в печать 21.12.06. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага офсетная.
Гарнитуры Таймс, Прагматика. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 3,0. Тираж 120 экз. Заказ 3447

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26

