

ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ

Мета лабораторного практикуму з хімічної кінетики – вивчити закономірності перебігу деяких реакцій, засвоїти експериментальні методи визначення швидкості хімічних реакцій та фактори, що на неї впливають.

На основі аналізу дослідних даних про зміну складу реакційної системи з часом студент повинен вміти визначити частинний та загальний порядки реакції, константу швидкості, енергію активації, вплив каталізаторів.

Практична задача виміру швидкості реакції полягає в дослідженні зміни складу реакційної системи з часом. Для цього використовують хімічні та фізико-хімічні методи аналізу.

Хімічні методи дозволяють безпосередньо визначати зміну кількості речовини з часом. Для цього з реакційної суміші через визначені проміжки часу відбирають проби. Реакцію у відібраному об'ємі проби швидко зупиняють, наприклад, шляхом різкого охолодження, розведення, або шляхом переведення одного з реагентів у нереакційнодатний стан. Пробу аналізують, визначаючи в ній вміст реагенту або продукту реакції, наприклад, шляхом *титрування*. Цей метод використовують при вивченні гідролізу складних ефірів, реакції йодування ацетону.

В деяких випадках використовують *метод внутрішнього титрування*. При цьому титрант додають до реагуючої суміші, до якої попередньо додають індикатор. У мить зміни забарвлення індикатора кількість витраченого титранту еквівалентна вмісту компонента, який визначають. Цю мить часу треба зафіксувати. Цей метод використовують для вивчення кінетики реакції окислення йодид-іонів іонами тривалентного феруму.

Фізико-хімічні методи ґрунтуються на вимірі фізичного параметра реакційної суміші, величина якого залежить від кількості аналізованої речовини.

Волюмометрія – це вимір об'єму газу, що утворюється під час реакції. Наприклад, коли досліджують кінетику розкладу пероксиду гідрогену, швидкість реакції визначають за зміною об'єму кисню, що утворюється.

Фотометричний (спектрофотометричний) метод аналізу зручно застосовувати при дослідженні кінетики реакцій, в яких один із реагентів забарвлений. Метод ґрунтується на вибіркового поглинанні електромагнітного випромінювання ультрафіолетової або видимої ділянок спектру однорідною системою. Якщо поглинається випромінювання видимої ділянки спектру, система (наприклад, розчин) забарвлена. Колір розчину є додатковим до кольору випромінювання, що поглинається. Якщо пропускати монохроматичний світловий потік інтенсивністю I_0 крізь кювету із забарвленим розчином, частина потоку поглинається ($I_{\text{погл}}$), частина відбивається ($I_{\text{відб}}$) і частина проходить – I :

$$I_0 = I_{\text{погл}} + I_{\text{відб}} + I$$

Інтенсивність світлового потоку I , що пройшов крізь забарвлений розчин, залежить від концентрації речовини, яка поглинає світло (C), товщини шару розчину (l) за формулою

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot l \cdot C},$$

де ϵ – молярний коефіцієнт поглинання при даній довжині хвилі світла.

Величина $D = \lg \frac{I_0}{I}$ зветься оптичною густиною. Відповідно до основного закону спектрофотометрії – закону Бугера-Ламберта-Бера – оптична густина розчину D пропорційна концентрації речовини та товщині шару, що поглинає світло:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \frac{1}{2,303} \epsilon \cdot l \cdot C.$$

Величину оптичної густини вимірюють за допомогою спеціальних приладів – фотоелектроколориметрів або спектрофотометрів.

Унаслідок зменшення або збільшення концентрації забарвленого реагенту під час перебігу реакції оптична густина буде відповідно змінюватись.

Вимірювання електропровідності (кондуктометрія) розчинів використовується для вивчення реакцій, під час перебігу яких змінюється концентрація електролітів. Наприклад, у реакції розкладу карбаміду у водному розчині утворюється карбонат амонію, і електропровідність зростає пропорційно до його концентрації. Метод застосовується при малих концентраціях електролітів, коли зберігається лінійна залежність між величиною електропровідності й концентрацією електроліту у розчині.

Окрім названих методів аналізу, у хімічній кінетиці застосовують поляриметрію, рефрактометрію, спектроскопію, вимірювання тиску і ін. Фізико-хімічні методи дозволяють спостерігати за зміною складу реакційної суміші безперервно, у всьому об'ємі без відбору проб.

Перед виконанням лабораторних робіт студент має засвоїти основні поняття й закони хімічної кінетики (швидкість хімічної реакції, закон діючих мас, порядок реакції, кінетична класифікація хімічних реакцій, каталіз і ін.), уявити мету і теоретичні основи даної роботи, ознайомитись із методом її виконання й експериментальною установкою.

Результати виконаної лабораторної роботи оформляють у вигляді звіту. Зміст звіту такий:

1. Назва лабораторної роботи, дата її виконання.
2. Мета роботи.
3. Рівняння та механізм вивченої реакції; запис основних формул. Короткі відомості про метод визначення швидкості реакції.
4. Запис результатів вимірювань за запропонованою формою.
5. Детальний запис усіх розрахунків із поясненнями (обов'язково вказувати розмірності величин!).
6. Виконання графіків: на міліметровому папері, у раціональному

масштабі з достатньою точністю.

7. Висновки з роботи, оцінка похибки експерименту, порівняння отриманих величин із відповідними табличними значеннями або літературними даними.

Лабораторна робота № 1 ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ ГІДРОЛІЗУ ОЦТОВО-ЕТИЛОВОГО ЕФІРУ У ПРИСУТНОСТІ КАТАЛІЗАТОРА (ІОНИ ГІДРОКСОНІУ)

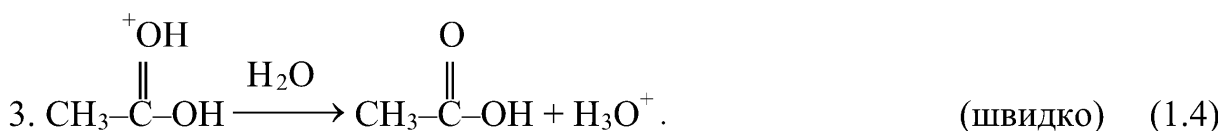
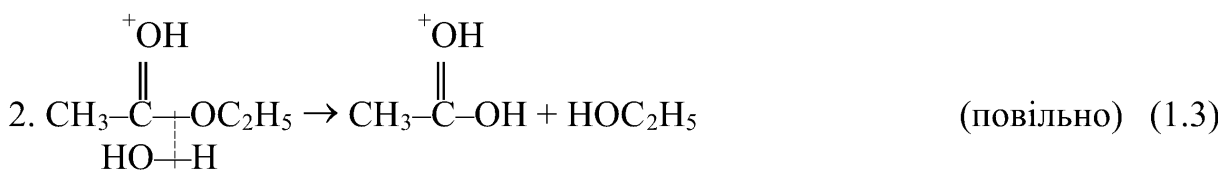
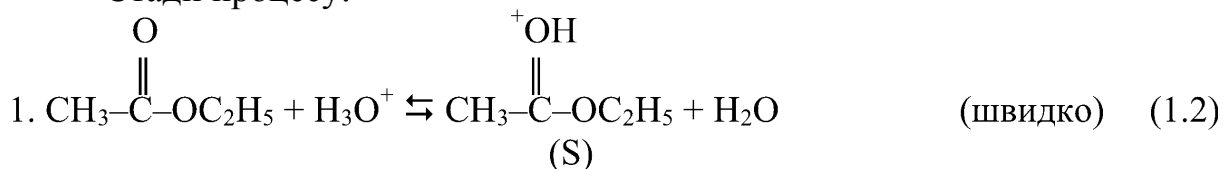
Мета роботи: визначити порядок і константу швидкості реакції гідролізу оцтово-етилового ефіру у присутності соляної кислоти при різних температурах; обчислити енергію активації реакції.

У водному розчині гідроліз оцтово-етилового ефіру за рівнянням



проходить практично повністю, але дуже повільно. Реакція значно прискорюється у присутності каталізатора – соляної кислоти, яка вводиться в реакційну систему у надлишку. За її відсутності процес перебігав би автокаталітично, бо оцтова кислота, що утворюється, дисоціює з утворенням іонів гідроксонію. У присутності надлишку HCl ступінь дисоціації оцтової кислоти дуже мала, і концентрація іонів гідроксонію у розчині залишається сталою. У реакції кислотного гідролізу складних ефірів виявляється специфічний кислотний каталіз, бо каталізатором є іони гідроксонію, і реакційноздатною є протонована форма вихідної речовини (субстрат S).

Стадії процесу:



Лімітуючою стадією кислотного каталітичного процесу є перетворення реакційноздатної проміжної протонованої форми у продукти реакції. Отже, швидкість реакції гідролізу етилацетату дорівнює швидкості другої стадії:

$$\omega = \omega_2 = k_2 C_{S^+} C_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (1.5)$$

де C_{S^+} – концентрація протонованої форми ефіру, що складає деяку

долю α від концентрації етилацетату $C_{\text{еф}}$, тобто:
 $\omega = k_2 \alpha C_{\text{еф}} C_{\text{H}_2\text{O}} = k' C_{\text{еф}} C_{\text{H}_2\text{O}}$. У цьому рівнянні $k' = k_2 \alpha$ – ефективна константа швидкості реакції. Коефіцієнт α не залежить від концентрації ефіру і визначається лише кислотністю середовища. Таким чином, концентрація H_3O^+ входить у величину k' в неявній формі. Оскільки реакцію проводять при невеликій концентрації ефіру у водному розчині, то концентрація води протягом усього експерименту практично не змінюється, і можна записати

$$\omega = k C_{\text{еф}}, \quad (1.6)$$

тобто швидкість реакції гідролізу етилацетату підкоряється кінетичному рівнянню першого (псевдопершого) порядку, у якому константа швидкості, що спостерігається, дорівнює $k = k' C_{\text{H}_2\text{O}}$.

Кінетику реакції вивчають за зміною у часі концентрації оцтової кислоти шляхом титрування проб, що відбираються з реакційної суміші через певні проміжки часу.

Необхідне обладнання:

1. Колби об'ємом 100 см^3 із притертими пробками – 2 шт.
2. Циліндр мірний об'ємом $50\text{-}100 \text{ см}^3$ – 1 шт.
3. Піпетки на $2\text{-}5 \text{ см}^3$ із поділками (для ефіру та проб реакційної суміші) – 2 шт.
4. Колби для титрування – 2 шт.
5. Колба для води об'ємом $250\text{-}300 \text{ см}^3$ – 1 шт.
6. Бюретка об'ємом 25 см^3 – 2 шт.
7. Термостат.
8. Годинник.

Реактиви:

1. Етилацетат.
2. Розчин HCl $0,5 \text{ M}$.
3. Розчин NaOH $0,1 \text{ n}$.
4. Розчин фенолфталеїну 1% -ий.

Послідовність виконання роботи

1. У дві сухі колби з притертими пробками влити по 50 мл $0,5 \text{ M}$ розчину соляної кислоти і поставити одну у термостат із заданою температурою на $15\text{-}20$ хвилин, а іншу залишити при кімнатній температурі, яку треба зафіксувати.

2. Під час термостатування охолодити до $2\text{-}5 \text{ }^\circ\text{C}$ (за допомогою льоду, снігу або охолоджувальної суміші) $100\text{-}200 \text{ см}^3$ води.

3. Через $15\text{-}20$ хвилин у кожному з колб додати за допомогою піпетки етилацетат із розрахунку $0,2\text{-}0,6 \text{ моль/л}^1$, добре перемішати й відмітити час початку реакції. Після цього відразу ж відібрати 2 см^3 проби і проаналізувати її (колби з реакційною сумішшю знов поставити у

¹ Густина етилацетату $\rho^{20} = 0,901 \text{ г/см}^3$, мольна маса $88,1 \text{ г/моль}$.

термостат!). Для цього перенести відібрану пробу у колбу із заздалегідь наливою (20 мл) охолодженою водою (дистильованою) і 1-2 краплями розчину фенолфталеїну. Титрувати 0,1 н. розчином NaOH при перемішуванні до появи рожевого забарвлення, що не зникає протягом 10-15 с.

4. Відбирати проби для аналізу з кожної колби через 20, 40, 60, 90, 150 хвилин від початку реакції. Результати титрування відносять до моменту розведення проби охолодженою водою. Дані занести в таблицю 1.1.

Обробка результатів експерименту

За умовами проведення реакції припускається 1-й псевдопорядок, реакція необоротна. Тому константу швидкості, що спостерігається, знаходять за рівнянням:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau}, \quad (1.7)$$

де C_0 – початкова концентрація ефіру;

C_τ – концентрація ефіру до моменту часу τ .

Концентрацію ефіру у відповідний момент часу розраховуємо за формулами:

$$C_\tau = C_0 - x, \quad (1.8)$$

де x – кількість оцтової кислоти, що утворилась:

$$x = C_{\text{HAc}} = \frac{(V_\tau - V_0)C_{\text{л}}}{V_{\text{проби}}}, \quad (1.9)$$

де V_0 і V_τ – об'єми розчину лугу, що пішли на титрування проби на початку реакції та у відповідний момент часу;

$C_{\text{л}}$ – концентрація лугу.

Відповідно до стехіометрії реакції кількість утвореної оцтової кислоти дорівнює кількості ефіру, який прореагував. Об'єм проб і титр лугу сталі. Тому замість концентрації ефіру можна підставити еквівалентну їй кількість лугу. Позначимо об'єми лугу, що пішли на титрування проб у момент часу $\tau_0 = 0$ через V_0 (об'єм лугу, що йде на титрування каталізатора HCl), в деякий момент часу $\tau > 0$ – через V_τ , після завершення реакції (час τ_∞) – через V_∞ . Тоді C_0 пропорційна різниці $(V_\infty - V_0)$, а C_τ пропорційна $(V_\infty - V_\tau)$. Остаточне рівняння для обчислення константи швидкості реакції гідролізу ефіру матиме вигляд:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_\tau}. \quad (1.10)$$

Величину V_∞ можна розрахувати, знаючи вихідну концентрацію етилацетату. Більш точне значення V_∞ можна отримати, якщо відтитрувати 2 мл реакційної суміші через 1 добу.

Порядок реакції можна перевірити, побудувавши графік залежності:

$$\ln C_\tau = f(\tau), \quad (1.11)$$

$$\text{або } \ln(V_{\infty} - V_{\tau}) = f(\tau). \quad (1.12)$$

Використовуючи середні значення констант швидкості при двох температурах, визначають енергію активації за рівнянням Ареніуса:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}. \quad (1.13)$$

Результати вимірювань і обчислень занести у табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Температура дослідження _____, вихідна концентрація етилацетату _____

Час аналізу проби (астрономічний)	Час від початку реакції, τ , хвилин	Об'єм розчину 0,1 н. NaOH, V_{τ} , см ³	$\ln(V_{\infty} - V_{\tau})$	k

Комп'ютерна обробка результатів експерименту

Для знаходження середніх значень k_{T_1} і k_{T_2} , стандартного відхилення, довірчих інтервалів та відносних помилок кожного з цих значень можна скористатися комп'ютерною програмою Microsoft Excel (Версія 97 або інші). Для цього слід зробити такі операції:

- для знаходження середнього арифметичного: у стовпчик таблиці Excel занести значення k_{T_1} , потім, змістивши курсор нижче останнього значення, у меню "Вставка" викликати команди "Функція", категорія "Статистическая", функція "СРЗНАЧ", натиснути "ОК".

- для знаходження стандартного відхилення: помістити курсор нижче останнього числа у стовпчику, у меню "Вставка" викликати команди "Функція", категорія "Статистическая", функція "СТАНДОТКЛ", у строчці "Число1" вказати діапазон комірок зі значеннями k_{T_1} , натиснути "ОК".

- для знаходження довірчого інтервалу (ϵ) з надійністю 0,95 треба: помістити курсор нижче останнього числа у стовпчику, у меню "Вставка" викликати команди "Функція", категорія "Статистическая", функція "ДОВЕРИТ", у строчці "Альфа" записати число 0,05, натиснути "ОК". Потім у строчці "Стандартное откл." вказати комірку зі значенням вже розрахованого стандартного відхилення, натиснути "ОК", у строчку "Размер" занести кількість значень k_{T_1} , натиснути "ОК".

- для знаходження відносної помилки (Δ_{T_1}) слід отримані значення довірчого інтервалу розділити на значення середнього арифметичного.

Аналогічні розрахунки проводяться для значень k_{T_2} .

Контрольні питання

1. В чому полягають особливості кінетики реакції гідролізу

етилацетату?

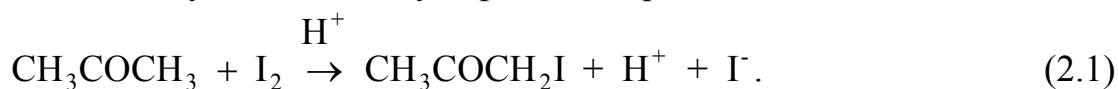
2. Яким методом вивчають кінетику реакції у даній роботі?
3. Що таке "порядок реакції", "псевдопорядок"? Яким чином можна визначити порядок досліджуваної реакції за експериментальними даними?
4. Що таке "константа швидкості хімічної реакції"? Яку константу швидкості визначають у даній роботі?
5. Яким чином уповільнюють реакцію гідролізу етилацетату у відібраній для аналізу пробі?
6. Чому у ході роботи збільшують інтервали часу між титруванням проб реакційної суміші?
7. Дайте визначення енергії активації хімічної реакції. Які величини треба знати, щоб обчислити дослідну енергію активації?
8. Які фактори впливають на величину константи швидкості та на швидкість хімічної реакції?
9. Що таке специфічний кислотний каталіз?

Лабораторна робота № 2

ВИВЧЕННЯ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ЙОДУВАННЯ АЦЕТОНУ

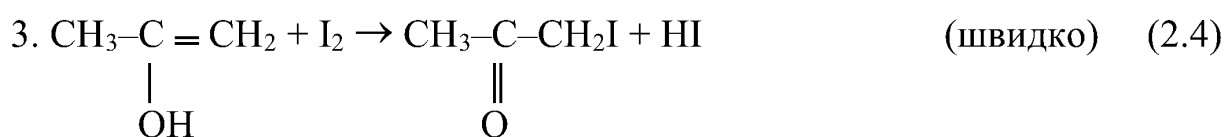
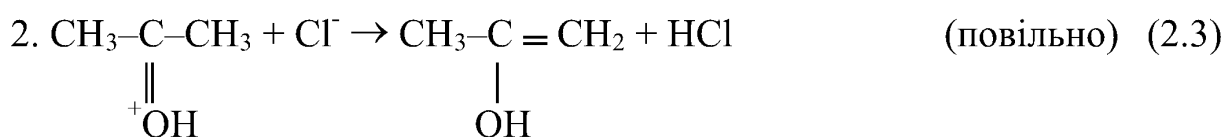
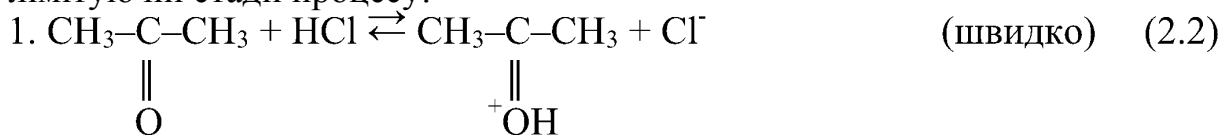
Мета роботи: визначити середнє значення констант швидкості реакції при двох температурах; розрахувати енергію активації; перевірити можливість застосування правила Вант-Гоффа.

Реакція йодування ацетону перебігає за рівнянням:



Процес є автокаталітичним, бо прискорюється одним з продуктів реакції (іонами гідрогену). За відсутності іонів гідрогену (у нейтральному розведеному розчині) реакція проходить дуже повільно.

При додаванні соляної кислоти йодування ацетону йде за схемою загального кислотного каталізу, згідно з якою каталізатор бере участь у лімітуючій стадії процесу:



Лімітуючою є друга стадія – утворення енольної форми кетону, й: ω

= ω_2 :

$$\omega = \omega_2 = k_2 C_{\text{ac}^+} C_{\text{Cl}^-}, \quad (2.5)$$

де C_{ac^+} – концентрація протонованої форми ацетону.

Оскільки за першою стадією встановлюється рівновага, то

$$K = \frac{C_{\text{ac}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-}}{C_{\text{ac}} \cdot C_{\text{HCl}}} \text{ і } C_{\text{ac}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} = K \cdot C_{\text{ac}} \cdot C_{\text{HCl}}, \quad (2.6)$$

де C_{ac} – концентрація ацетону.

Використавши співвідношення (2.6) у рівнянні (2.5), отримаємо:

$$\omega = k_2 K C_{\text{ac}^+} C_{\text{HCl}} = k' C_{\text{ac}} C_{\text{HCl}}. \quad (2.7)$$

За третьою стадією процесу утворюється сильна кислота HI, тому концентрація кислоти у розчині зростає. З урахуванням цього запишемо:

$$\omega = k' C_{\text{ac}} C_{\text{HCl}} = k'(C_{\text{ac}}^0 - x)(C_{\text{HCl}}^0 + x). \quad (2.8)$$

Інтегральна форма цього рівняння:

$$k' = \frac{1}{\tau(C_{\text{ac}}^0 + C_{\text{HCl}}^0)} \ln \frac{C_{\text{ac}}^0 (C_{\text{HCl}}^0 + x)}{C_{\text{HCl}}^0 (C_{\text{ac}}^0 - x)}, \quad (2.9)$$

де C_{ac}^0 і C_{HCl}^0 – початкові концентрації ацетону й кислоти;

x – концентрація ацетону, що прореагував до моменту часу τ ; x дорівнює концентрації кислоти, яка утворилася до цього моменту;

τ – час від початку реакції.

Кінетику реакції йодування ацетону вивчають за зміною концентрації йоду у реакційній суміші шляхом титрування окремих проб.

Необхідне обладнання:

1. Колби мірні об'ємом 200 або 250 мл із пробками – 2 шт.
2. Колби для титрування – 2 шт.
3. Мензурка або циліндр мірний на 50-100 мл.
4. Бюретки об'ємом 25 см³ – 3 шт. (для розчинів HCl, Na₂S₂O₃, ацетону).
5. Піпетки об'ємом 20-25 мл – 4 шт.
6. Годинник.
7. Термостат.

Реактиви:

1. Розчин йоду 0,1 н. (у 4% розчині KI).
2. Розчин HCl 1 н.
3. Розчин ацетону 1 н.
4. Розчин Na₂S₂O₃ 0,01 н.
5. Розчин NaHCO₃ 0,1 н.
6. Розчин крохмалю 0,5%-ний.

Послідовність виконання роботи

1. У дві мірні колби місткістю 200-250 мл влити по 20-25 см³ (за вказівкою викладача) 0,1 н. розчину йоду у 4%-ому розчині KI і 15-30 см³ 1 н. HCl (за вказівкою викладача), налити дистильовану воду до об'єму

нижче мітки на 30-35 см³. Колби закрити пробками і помістити до термостату з заданими температурами (≈ 20 і ≈ 30 °C) на 10-15 хвилин. Об'єми рідин та температури у термостатах занести у таблицю.

2. Приготувати колби для титрування, у які налити відповідну кількість 0,1 н. розчину NaHCO₃, необхідну для нейтралізації кислоти у пробі, яку слід проаналізувати. Заповнити бюретку 0,01 н. розчином Na₂S₂O₃.

3. Через 10-15 хвилин додати в мірні колби по 20-25 см³ 1 н. водного розчину ацетону. Моменти додавання ацетону прийняти за час початку реакції. Після додавання ацетону розчини у колбах швидко довести до мітки дистильованою водою (*перед тим нагрітою у тих же термостатах*), старанно перемішати і через 5 хвилин після початку реакції відібрати для аналізу піпеткою 20-25 мл пробі, перенести їх у колби для титрування. (У колби заздалегідь налити 0,1 н. розчин NaHCO₃ за п. 4).

4. *Методика аналізу.* У колбу для титрування відміряють 0,1 н. розчин NaHCO₃ у кількості, еквівалентній вмісту кислоти у відібраній пробі. Туди ж вливають 20-25 мл пробі. Фіксують цей момент як час аналізу й титрують пробу 0,01 н. розчином тіосульфату натрію. Крохмаль (5-10 крапель) додають у кінці титрування, коли розчин набуде солом'яно-жовтого забарвлення.

Подальший відбір проб проводять приблизно через 10, 25, 40, 60, 80, 110, 140 хвилин від початку дослідження.

Обробка результатів експерименту

Значення констант швидкості при двох температурах обчислюють за рівнянням (2.9). Початкові концентрації ацетону і соляної кислоти обчислюють, враховуючи розведення.

Відповідно до стехіометрії реакції концентрація ацетону, що прореагував (x) до часу τ , дорівнює перетвореній концентрації йоду. Тому x знаходять за рівнянням:

$$x = \frac{V_0 - V_\tau}{V_{\text{проби}}} \cdot \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2}, \quad (2.10)$$

де V_0 і V_τ – об'єми 0,01 н. розчину тіосульфату натрію, витрачені на титрування проб в моменти часу $\tau = 0$ і τ_i ;

$V_{\text{проби}}$ – об'єм пробі, що була взята для аналізу.

Величину V_0 експериментально визначити не вдається, бо з моменту введення ацетону у реакційну суміш до моменту аналізу першої пробі проходить певний час. Цю величину (V_0) можна визначити, побудувавши графік у координатах $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} - \tau$ і проекстраполювавши отриману графічну залежність до $\tau = 0$. Відрізок, відітнутий на осі ординат, дорівнює V_0 .

За середніми значеннями констант при двох температурах обчислюють енергію активації досліджуваної реакції за рівнянням

Ареніуса й температурний коефіцієнт Вант-Гоффа:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^n, \quad (2.11)$$

$$\text{де } n = \frac{T_2 - T_1}{10}.$$

Результати вимірювань і обчислень занести до табл. 2.1 (окремо для кожної температури).

Таблиця 2.1

Температура дослідю _____; вихідні концентрації ацетону

$C_{\text{ац}}^0 = \text{_____}$, соляної кислоти $C_{\text{НСІ}}^0 = \text{_____}$

№ п/п	Час від початку реакції τ , хвилини	V_τ 0,01 н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	x , моль/л	k_τ	E , кДж/моль	γ

Комп'ютерна обробка результатів експерименту

Для знаходження середніх значень k_{T_1} і k_{T_2} , стандартного відхилення, довірчих інтервалів та відносних помилок кожного з цих значень можна скористатися комп'ютерною програмою Microsoft Excel (Версія 97 або інші). Для цього слід зробити такі операції:

- для знаходження середнього арифметичного: у стовпчик таблиці Excel занести значення k_{T_1} , потім, змістивши курсор нижче останнього значення, у меню "Вставка" викликати команди "Функція", категорія "Статистическая", функція "СРЗНАЧ", натиснути "ОК".

- для знаходження стандартного відхилення: помістити курсор нижче останнього числа у стовпчику, у меню "Вставка" викликати команди "Функція", категорія "Статистическая", функція "СТАНДОТКЛ", у строчці "Число1" вказати діапазон комірок зі значеннями k_{T_1} , натиснути "ОК".

- для знаходження довірчого інтервалу (ϵ) з надійністю 0,95 треба: помістити курсор нижче останнього числа у стовпчику, у меню "Вставка" викликати команди "Функція", категорія "Статистическая", функція "ДОВЕРИТ", у строчці "Альфа" записати число 0,05, натиснути "ОК". Потім у строчці "Стандартное откл." вказати комірку зі значенням вже розрахованого стандартного відхилення, натиснути "ОК", у строчку "Размер" занести кількість значень k_{T_1} , натиснути "ОК".

- для знаходження відносної помилки (Δ_{T_1}) слід отримані значення довірчого інтервалу розділити на значення середнього арифметичного.

Аналогічні розрахунки проводяться для значень k_{T_2} .

Контрольні питання

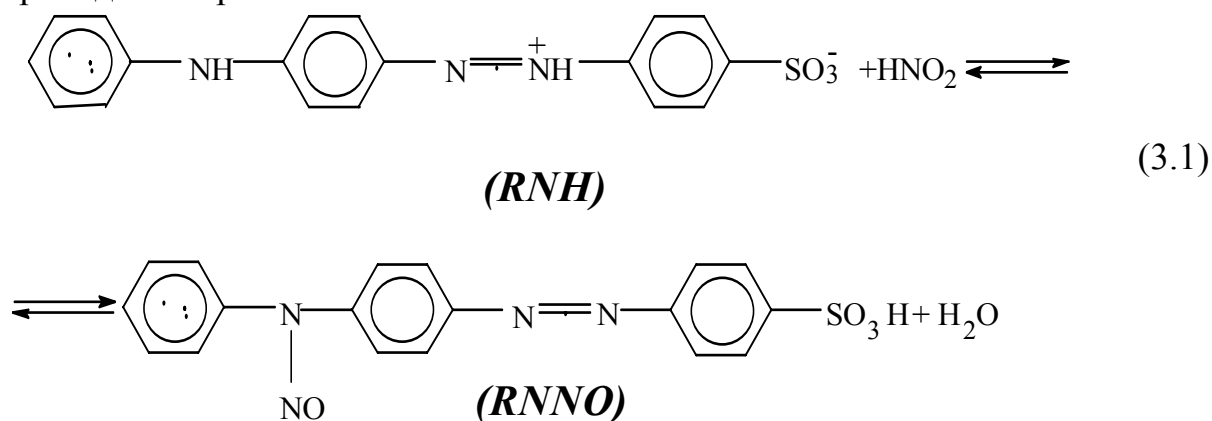
1. До якого типу за кінетичною класифікацією хімічних реакцій слід віднести реакцію йодування ацетону в кислому середовищі?
2. Чому швидкість реакції йодування ацетону не залежить від концентрації йоду?
3. Яким кінетичним рівнянням описується швидкість реакції йодування ацетону в кислому середовищі?
4. Виведіть рівняння для обчислення константи швидкості досліджуваної реакції.
5. Що таке "загальний кислотно-основний каталіз"?
6. Як впливає підвищення концентрації каталізатора HCl на величину константи швидкості і на швидкість реакції йодування ацетону?
7. За зміною концентрації якої речовини стежать за швидкістю даної реакції?
8. Яким чином досягають гальмування процесу йодування ацетону при відборі проби реакційної суміші для аналізу?
9. Як впливає підвищення температури на величину константи і на швидкість досліджуваної реакції?
10. Сформулюйте правило Вант-Гоффа.

Лабораторна робота № 3

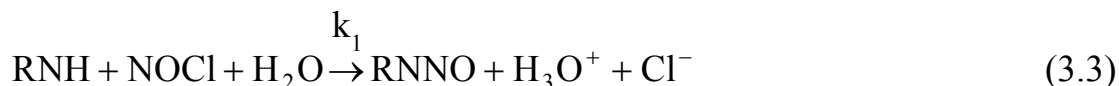
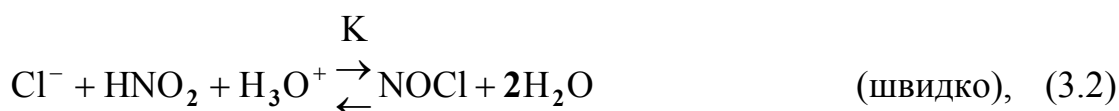
ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ НІТРОЗУВАННЯ ТРОПЕОЛІНУ

Мета роботи: визначити порядок реакції нітרוзування тропеоліну за азотистою кислотою; знайти каталітичну константу швидкості реакції.

Тропеолін 00 – натрієва сіль 4-феніламіноазобензол-4-сульфо кислоти – кислотно-основний індикатор. Кислі розчини (pH < 3) тропеоліну 00 мають червоно-фіолетове забарвлення, обумовлене існуванням його у вигляді амфіїону. Реакція нітרוзування тропеоліну в цих умовах оборотна і проходить за рівнянням:



При введенні у розчин соляної кислоти або її солей реакція значно прискорюється. Припускається, що хлорид-іони утворюють з азотистою кислотою більш активний нітрозуючий агент – активну проміжну сполуку. Механізм їхньої взаємодії такий:



Якщо врахувати, що в початковий момент реакція практично необоротна, швидкість каталітичної реакції ω_k утворення нітрозотропеоліну (RNNO) буде

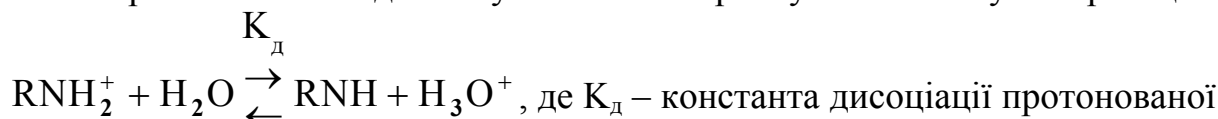
$$\omega_k = \frac{d[\text{RNNO}]}{d\tau} = k_1 [\text{RNH}] [\text{NOCl}] [\text{H}_2\text{O}], \quad (3.4)$$

Вважаючи, що рівновага утворення NOCl за першою стадією (3.2) встановлюється дуже швидко, визначаємо концентрацію проміжної сполуки:

$$[\text{NOCl}] = \frac{K [\text{Cl}^-] [\text{HNO}_2] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}, \quad (3.5)$$

де K – константа рівноваги реакції утворення NOCl.

Приймаючи до уваги оборотну хімічну реакцію



форми тропеоліну, знаходимо:

$$[\text{RNH}] = \frac{K_d [\text{RNH}_2^+] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}. \quad (3.6)$$

Підставивши (3.5) і (3.6) у рівняння (3.4), дістанемо:

$$\omega_k = \frac{d[\text{RNNO}]}{d\tau} = k_{\text{Cl}^-} [\text{RNH}_2^+] [\text{HNO}_2] [\text{Cl}^-], \quad (3.7)$$

де $k_{\text{Cl}^-} = k_1 K_d K$ – каталітична константа.

Оскільки швидкості каталітичної та некаталітичної реакцій сумірні, сумарна швидкість нітрузування тропеоліну ω_0 у присутності Cl^- -іонів:

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{d[\text{R}_2\text{NNO}]}{d\tau} = \omega_0 + \omega_k = k_0 [\text{RNH}_2^+] [\text{HNO}_2] + \\ &+ k_{\text{Cl}^-} [\text{RNH}_2^+] [\text{HNO}_2] [\text{Cl}^-] = (k_0 + k_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]) [\text{RNH}_2^+] [\text{HNO}_2] = \\ &= k [\text{RNH}_2^+] [\text{HNO}_2], \end{aligned} \quad (3.8)$$

де k_0, k – константи швидкості відповідно некаталітичної реакції й реакції у присутності каталізатора.

За ходом реакції спостерігають по змінюванню забарвлення розчину фотоколориметричним методом (див. "Загальні відомості").

Необхідне обладнання:

1. Фотоелектроколориметр.
2. Кювети колориметричні з товщиною світлопоглинаючого шару 30 мм – 2 штуки (*поводитись із кюветами дуже обережно!*).
3. Секундомір.
4. Папір фільтрувальний для протирання кювет.
5. Колба мірна об'ємом 25 або 50 мл для приготування еталонних розчинів – 1 шт.
6. Колби для еталонних розчинів об'ємом 50-100 мл – 6 шт.
7. Бюретки на 25 мл – 2 шт. (для розчинів тропеоліну № 1 і № 2, та для розчину 0,4 н. H_2SO_4).
8. Циліндр мірний об'ємом 10 або 25 мл – 2 шт.
9. Склянка об'ємом 50 мл для приготування реакційної суміші – 2 шт.
10. Лійки для бюреток – 2 шт.
11. Олівець по склу (маркер).
12. Посудина для зливання відпрацьованих розчинів.

Реактиви:

1. Розчин $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ тропеоліну у 0,4 н. H_2SO_4 (Розчин № 1).
2. Розчин $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ тропеоліну у 0,4 н. H_2SO_4 з 0,6 моль/дм³ хлориду натрію (Розчин № 2).
3. Кислота сірчана, 0,4 н. розчин.
4. Розчин нітриту натрію $3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.
5. Розчин нітриту натрію $6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Послідовність виконання роботи

1. Перед виконанням експерименту необхідно ознайомитись з інструкцією по вимірюванню оптичної густини розчинів за допомогою фотоелектроколориметра (інструкція знаходиться на робочому місці).

2. Для визначення концентрації тропеоліну у реакційній суміші треба побудувати *калібрувальний графік* залежності оптичної густини (D) від концентрації тропеоліну, використовуючи еталонні розчини.

2.1. Приготування еталонних розчинів тропеоліну.

У ході реакції концентрація тропеоліну зменшується в межах $5,0 \cdot 10^{-6} \div 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, тому готують еталонні розчини таких концентрацій: $1,0 \cdot 10^{-6}$, $2,0 \cdot 10^{-6}$, $3,0 \cdot 10^{-6}$, $4,0 \cdot 10^{-6}$, $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Розчини одержують розведенням вихідного $1,0 \cdot 10^{-5}$ М тропеоліну (Розчин № 1). Колір розчинів тропеоліну та їхня оптична густина значною мірою залежать від кислотності, тому усі еталонні розчини повинні містити таку ж концентрацію сірчаної кислоти, що і досліджувана суміш (0,2 н.). Об'єми вихідного розчину тропеоліну, 0,4 н. розчину H_2SO_4 та води, які необхідні для приготування кожного еталонного розчину, студент має знайти *самостійно*, враховуючи, що загальний об'єм цих розчинів повинен складати 25 або 50 мл.

Результати розрахунків занести до таблиці 3.1 і показати викладачеві.

Дані до калібрувального графіку

№ розчину	Концентрація тропеоліну в еталонному розчині, $C_{тр}$ 10^6 М в 0,2 н. H_2SO_4	Об'єми вихідних розчинів для приготування еталонних розчинів, мл			Оптична густина D
		Тропеолін $1,0 \cdot 10^{-5}$ М в 0,4 н. H_2SO_4	H_2SO_4 0,4 н.	H_2O	
1	0	0			0
2	1				
3	2				
4	3				
5	4				
6	5				

2.2. Оптичну густина еталонних розчинів вимірюють, починаючи з самого розведеного. Рідиною порівняння беруть 0,2 н. розчин H_2SO_4 (№ 1). Кожне вимірювання виконують двічі. Результати занести до таблиці 3.1. за отриманими даними побудувати калібрувальний графік $D = f(C_{\text{тропеоліну}})$ і показати його викладачеві.

3. Для визначення *порядку реакції за азотистою кислотою* виконують досліди з реакційними сумішами № 1 і № 2 (табл. 3.2), які відрізняються вмістом $NaNO_2$. В одну склянку налити з бюретки 10 мл розчину тропеоліну № 1, у другу – 10 мл розчину нітриту натрію. Злити ці розчини і ввімкнути секундомір (відмітити час початку реакції), ретельно перемішати і перелити реакційну суміш у фотоколориметричну кювету. Виміряти оптичну густина через 0,5, 1, 2, 3, ... хвилин після зливання розчинів (8-10 вимірювань). Результати вимірювань записати у таблицю 3.3.

4. Для визначення *каталітичної константи швидкості* виконують досліди з сумішами № 3 або № 4 (за вказівкою викладача), що відрізняються від сумішей № 1 і № 2 присутністю каталізатора – хлорид-іонів. Дослід виконують аналогічно п. 3.

Таблиця 3.2

Склад вихідних розчинів

№ реакційної суміші	Склад вихідних розчинів	
	Розчин тропеоліну	Розчин NaNO_2 , моль/дм ³
1	Розчин № 1	$3,0 \cdot 10^{-5}$
2	Розчин № 1	$6,0 \cdot 10^{-5}$
3	Розчин № 2	$3,0 \cdot 10^{-5}$
4	Розчин № 2	$6,0 \cdot 10^{-5}$

Таблиця 3.3

Залежність оптичної густини реакційних сумішей та концентрації тропеоліну в них від часу

Час від початку дослідів, с	№ реакційної суміші					
	1		2		3 або 4	
	D	$C_{\text{тр}} \cdot 10^6$, М	D	$C_{\text{тр}} \cdot 10^6$, М	D	$C_{\text{тр}} \cdot 10^6$, М
0						
30						
60						
120						
...						

Обробка результатів експерименту

1. Концентрації тропеоліну в реакційних сумішах в кожному мить дослідів знаходять за калібрувальним графіком і записують до таблиці 3.3.

2. Для визначення частинного порядку реакції за азотистою кислотою використовують диференційний метод Вант-Гоффа.

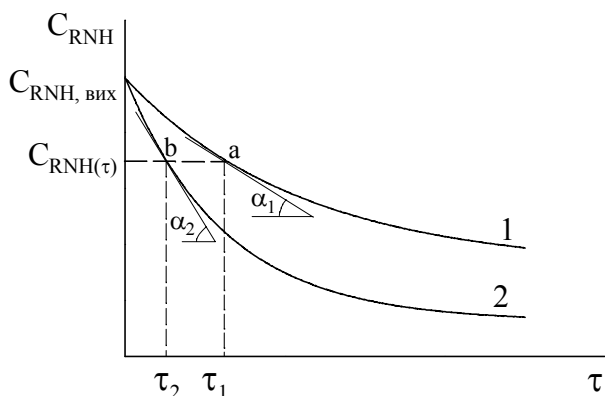


Рис. 3.1. Кінетичні криві $C_{\text{тр}} = f(\tau)$ при визначенні частинного порядку реакції

(точка b, час τ_2). Проводять дотичні до $C_{\text{тр}} = f(\tau)$ – кривих у точках a і b в моменти часу τ_1 та τ_2 і за тангенсом кута нахилу знаходять швидкості реакції:

$$\omega_1 = -\frac{dC_{\text{RNH}}}{d\tau} = \text{tg}\alpha_1; \quad \omega_2 = -\frac{dC_{\text{RNH}}}{d\tau} = \text{tg}\alpha_2. \quad (3.9)$$

За законом діючих мас:

$$\omega_1 = k_0 C_{\text{RNH}} \cdot C_{\text{HNO}_2(1)}^n; \quad \omega_2 = k_0 C_{\text{RNH}} \cdot C_{\text{HNO}_2(2)}^n \quad (3.10)$$

Після логарифмування виразів (3.10) і віднімання з першого другого, знайдемо частинний порядок за азотистою кислотою:

$$n_{\text{HNO}_2} = \frac{\ln \frac{\omega_1}{\omega_2}}{\ln \frac{C_{\text{HNO}_2(1)}}{C_{\text{HNO}_2(2)}}} \quad (3.11)$$

Концентрації $C_{\text{HNO}_2(1)}$ до моменту часу τ_1 і $C_{\text{HNO}_2(2)}$ до моменту часу τ_2 обчислюють за рівнянням:

$$C_{\text{HNO}_2(\tau)} = C_{\text{HNO}_2, \text{вих}} - C_{\text{HNO}_2, \text{прореаг}}, \quad (3.12)$$

де $C_{\text{HNO}_2, \text{вих}}$ – вихідна (початкова) концентрація HNO_2 ;

$C_{\text{HNO}_2, \text{прореаг}}$ – концентрація HNO_2 , що прореагувала за час τ_1 або τ_2 .

З рівняння реакції виходить:

$$C_{\text{HNO}_2, \text{прореаг}} = C_{\text{RNH}, \text{прореаг}},$$

де $C_{\text{RNH}, \text{прореаг}}$ – концентрація тропеоліну, що прореагував.

За рис. 3.1 знаходимо:

$$C_{\text{RNH}, \text{прореаг}} = C_{\text{RNH}, \text{вих}} - C_{\text{RNH}}(\tau),$$

За даними дослідів будують кінетичні криві $C_{\text{тр}} = f(\tau)$ для реакційних сумішей № 1 і № 2 (рис. 3.1). Знаходять швидкості реакції ω_1 і ω_2 для цих двох сумішей при сталій концентрації тропеоліну. Для цього на кривій для суміші № 1 відмічають точку, що відповідає $\tau_1 = 1$ хв (точка a). На кривій для суміші № 2 знаходять точку, що відповідає тій же концентрації тропеоліну

де $C_{\text{RNH, вих}}$ – вихідна (початкова) концентрація тропеоліну;

$C_{\text{RNH}(\tau)}$ – концентрація тропеоліну на момент часу τ .

3. Для обчислення каталітичної константи будують кінетичні криві за даними дослідів з сумішами № 1 і № 3 (або № 2 і № 4). Реакційна суміш у досліді № 3 (або № 4) має у своєму складі хлорид-іони, які є каталізатором, тому швидкість реакції значно більша, і кінетична крива 3(4) піде більш круто (рис. 3.2), ніж 1(2) при однакових концентраціях інших реагентів.

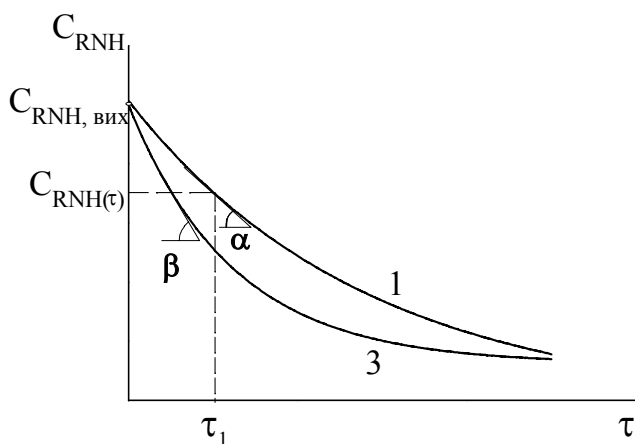


Рис. 3.2. Кінетичні криві $C_{\text{тр}} = f(\tau)$ при визначенні каталітичної константи

За кінетичними кривими 1 і 3 (або 2 і 4) визначають швидкість реакцій без каталізатора (ω) та з каталізатором ($\omega_{\text{к}}$) при сталій концентрації тропеоліну (аналогічно до п. 2). За рівняннями (3.8) і (3.10) обчислюють константи швидкості реакції у присутності каталізатора k і некаталітичної реакції k_0 . Концентрацію тропеоліну у дослідну мить часу знаходять за графіком, концентрацію азотистої

кислоти – так, як описано у п. 2. Використовуючи співвідношення $k = k_0 + k_{\text{Cl}^-} C_{\text{Cl}^-}$, обчислюють каталітичну константу k_{Cl^-} .

Контрольні питання

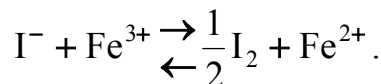
1. Яким методом вивчають кінетику реакції нітрування тропеоліну?
2. Що таке "оптична густина" розчину? Як вона пов'язана з концентрацією розчиненої речовини?
3. Що таке кінетична крива?
4. Як визначити швидкість реакції за кінетичною кривою?
5. Що таке каталіз?
6. Якими особливостями характеризується каталітична реакція?
7. У чому полягають причини зростання швидкості реакції при введенні каталізатора?
8. Чи зміниться швидкість реакції нітрування тропеоліну при збільшенні концентрації NaCl?
9. Що таке "каталітична константа" швидкості реакції? Як її визначають у даній роботі?
10. Яким методом визначають частинний порядок реакції за азотистою кислотою?

Лабораторна робота № 4
ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЇ ОКИСЛЕННЯ ЙОДИД-ІОНІВ ІОНАМИ ТРИВАЛЕНТНОГО ФЕРУМУ

Мета роботи: визначити частинні й загальний порядки реакції.

A. Визначення частинних порядків реакції

Реакція окислення йодид-іонів іонами тривалентного феруму проходить за загальним рівнянням:



Для визначення частинних порядків реакції використовують метод початкових швидкостей, який є модифікацією диференційного методу Вант-Гоффа. Початкова швидкість реакції ω_0 описується рівнянням

$$\omega_0 = k \cdot C_{0, \text{Fe}^{3+}}^{n_1} C_{0, \text{I}^-}^{n_2},$$

де n_1 і n_2 – частинні порядки реакції за іонами феруму(III) і йодиду відповідно.

Якщо у двох дослідах початкові концентрації тривалентного феруму дорівнюють $C_{01, \text{Fe}^{3+}}$ і $C_{02, \text{Fe}^{3+}}$, а концентрації йодид-іонів однакові, то для двох різних складів маємо:

$$\omega_{01} = k \cdot C_{01, \text{Fe}^{3+}}^{n_1} C_{0, \text{I}^-}^{n_2} \quad (4.1)$$

$$\omega_{02} = k \cdot C_{02, \text{Fe}^{3+}}^{n_1} C_{0, \text{I}^-}^{n_2} \quad (4.2)$$

Поділивши рівняння (4.1) на рівняння (4.2) і прологарифмувавши, отримаємо:

$$n_1 = \frac{\ln \frac{\omega_{01}}{\omega_{02}}}{\ln \frac{C_{01, \text{Fe}^{3+}}}{C_{02, \text{Fe}^{3+}}}} \quad (4.3)$$

Кінетику реакції досліджують методом внутрішнього титрування.

Необхідне обладнання:

1. Колби об'ємом 200-250 мл для приготування реакційних сумішей – 8 шт.
2. Бюретки на 50 мл – 3 шт. (для розчину 0,1 М КСl, для розчину 0,01 н. Na₂S₂O₃ і для води).
3. Піпетки на 10 мл із поділками – 2 шт. (для розчинів 0,1 М FeCl₃ та 0,1 М HCl).
4. Циліндр на 20-25 мл (для розчинів KI та FeCl₃).
5. Лійки для бюреток – 3 шт.
6. Олівець по склу (маркер)
7. Секундомір.

Реактиви:

1. Розчин FeCl₃, 0,1 М.

2. Розчин HCl, 0,1 М.
3. Розчин KCl, 0,1 М.
4. Розчин KI, 0,1 М.
5. Розчин Na₂S₂O₃, 0,01 н.
6. Розчин крохмалю, 1%-ний.

Послідовність виконання експерименту

Для визначення частинного порядку по відношенню до іона Fe³⁺ готують чотири реакційні суміші з різним вмістом FeCl₃ і однаковою концентрацією KI. У чотири сухі колби вливають розчини FeCl₃², HCl, KCl³ та дистильовану воду у наступних співвідношеннях (табл. 4.1).

Воду й розчин KCl відміряють за допомогою бюреток, а розчини FeCl₃ і HCl – піпетками.

Таблиця 4.1

Об'єми вихідних розчинів для приготування реакційних сумішей

Розчини, мл	Номери реакційних сумішей			
	1	2	3	4
0,1 М FeCl ₃	2	4	6	8
0,1 М HCl	10	10	10	10
0,1 М KCl	38	26	14	2
H ₂ O (дистильована)	30	40	50	60

У колбу з розчином 1 додають декілька крапель 1%-ного розчину крохмалю й 20 мл 0,1 М KI. Момент вливання розчину KI у колбу вважають початком реакції (*вмикають секундомір*). Реакційну суміш перемішують. Йод, який виділяється у результаті реакції, забарвлює розчин у синій колір. Через 30 с реакційну суміш (*увесь об'єм*) титрують 0,01 н. розчином тіосульфату натрію до зникнення забарвлення. Через декілька секунд синє забарвлення йодкрохмального комплексу з'являється знову. Час повторної появи забарвлення⁴ та загальний об'єм тіосульфату натрію, що пішов на титрування реакційної суміші, заносять до табл. 4.3. У цей момент часу кількість доданого тіосульфату еквівалентна кількості йоду, що виділився.

Виконують 5-6 титрувань досліджуваної реакційної суміші, швидко додаючи розчин тіосульфату натрію невеликими порціями (2-5 мл)⁵ після повторної появи забарвлення. Кожного разу фіксують час появи забарвлення (від початку досліду) і відповідний йому об'єм розчину Na₂S₂O₃.

² Можна використовувати розчини Fe(NO₃)₃, HNO₃, KNO₃ та ін.

³ HCl і KCl вводять у реакційну суміш для підтримання сталої іонної сили і пригнічення гідролізу FeCl₃.

⁴ СЕКУНДОМІР НА ПРОТЯЗІ УСЬОГО ДОСЛІДУ НЕ ВИМИКАТИ!

⁵ Розчин при цьому повинен знебарвитись.

Аналогічні досліди виконують із розчинами 2, 3, 4.

Для визначення частинного порядку реакції по відношенню до іона Γ виконують досліди із сумішами 5, 6, 7, 8 (табл. 4.2.), у які вносять по 20 мл 0,1 М FeCl_3 .

Результати титрування занести до табл. 4.3.

Таблиця 4.2

Об'єми вихідних розчинів для приготування реакційних сумішей

Розчини, мл	Номери реакційних сумішей			
	5	6	7	8
0,1 М KI	2	4	6	8
0,1 М HCl	10	10	10	10
0,1 М KCl	38	36	34	32
H ₂ O (дистильована)	30	30	30	30

Таблиця 4.3

Результати титрування реакційних сумішей

Номер реакційної суміші	Час появи забарвлення τ , с	Загальний об'єм 0,01 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до моменту τ , V , cm^3	Загальний об'єм розчину, що титрується, $V_{\text{P.C.}}$, cm^3	C_{I_2} , моль/ dm^3	$C_{\text{Fe}^{3+}(\Gamma)}$, моль/ dm^3

Обробка результатів експерименту

За результатами титрувань обчислюють концентрацію продукту реакції – йоду (або вихідних реagentів Fe^{3+} і Γ за вказівкою викладача) до кожного моменту часу τ :

$$C_{\text{I}_2} = \frac{0,01 \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2 \cdot V_{\text{P.C.}}} \quad (4.4)$$

Необхідно враховувати, що загальний об'єм реакційної суміші $V_{\text{P.C.}}$ зростає за рахунок тіосульфату натрію, що додається при титруванні.

За одержаними даними будують кінетичні криві $C_{\text{I}_2} = f(\tau)$ (рис. 4.1) або $C_{\text{Fe}^{3+}} = f(\tau)$; $C_{\Gamma} = f(\tau)$ (рис. 4.2) і визначають початкові швидкості реакції при різних вихідних концентраціях FeCl_3 або KI.

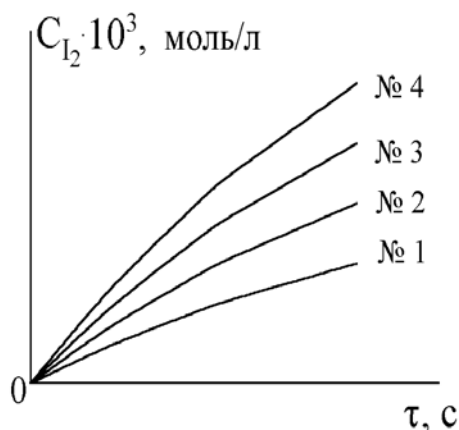


Рис. 4.1. Кінетичні криві $C_{I_2} = f(\tau)$

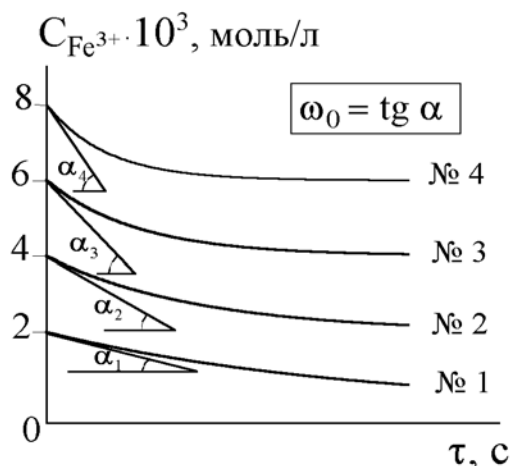


Рис. 4.2. Кінетичні криві $C_{Fe^{3+}} = f(\tau)$

Для обчислення швидкості можна використовувати дані як по зміні концентрації вихідної речовини (див. рис. 4.2), так і по зміні концентрації продукту реакції (див. рис. 4.1).

Для обчислення швидкості реакції можна використовувати так званий метод кінцевих різниць, у відповідності з яким швидкість реакції у вихідний момент часу дорівнює

$$\omega_0 = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \frac{C_\tau - C_0}{\tau - 0}, \quad (4.5)$$

де C_0 – вихідна концентрація реагенту;

C_τ – концентрація в обрану мить часу τ (найчастіше – перша чи друга хвилина реакції).

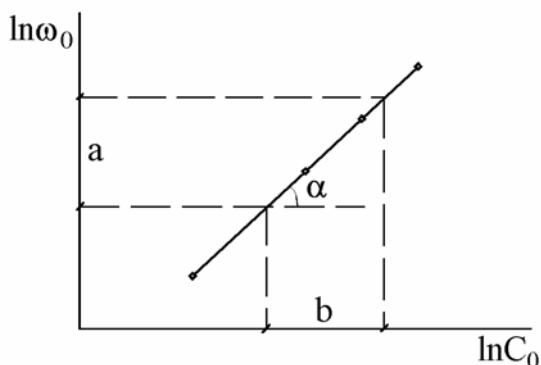


Рис. 4.3. Залежність $\ln \omega_0 = f(\ln C_0)$

Частинний порядок реакції обчислюють за рівнянням (4.3) або визначають графічним методом за тангенсом кута нахилу прямої в координатах $\ln \omega_0 = f(\ln C_0)$ (рис. 4.3):

$$n = \text{tg } \alpha = \frac{\Delta \ln \omega_0}{\Delta \ln C_0} = \frac{a}{b}. \quad (4.6)$$

Початкову концентрацію реагенту, наприклад Fe^{3+} , обчислюють за рівнянням:

$$C_{0, Fe^{3+}} = \frac{0,1 \cdot V_{FeCl_3}}{100}, \quad (4.7)$$

де V_{FeCl_3} – об'єм 0,1 М

розчину $FeCl_3$, узятого для приготування даної суміші.

Результати обчислення ω , C_0 , $\ln \omega_0$, $\ln C_0$, n оформити у вигляді

таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

Результати обчислень при визначенні частинного порядку реакції

Номер розчину	$C_{0, Fe^{3+}}$ або C_{0, I^-}	ω_0	$\ln C_0$	$\ln \omega_0$	$n_{Fe^{3+}} (I^-)$

Б. Визначення загального порядку реакції

Загальний порядок реакції можна визначити за даними одного кінетичного дослідження за умови стехіометричного співвідношення реагентів.

Для досліджуваної реакції при $C_{Fe^{3+}} = C_{I^-}$ отримаємо:

$$\omega = k \cdot C^n, \quad (4.8)$$

де $n = n_{Fe^{3+}} + n_{I^-}$ – загальний порядок реакції.

Величина загального порядку реакції визначається за тангенсом кута нахилу логарифмічної залежності

$$\ln \omega_\tau = \ln k + n \ln C_\tau. \quad (4.9)$$

Послідовність виконання експерименту

Готується одна з реакційних сумішей, вказаних у табл. 4.5.

Таблиця 4.5

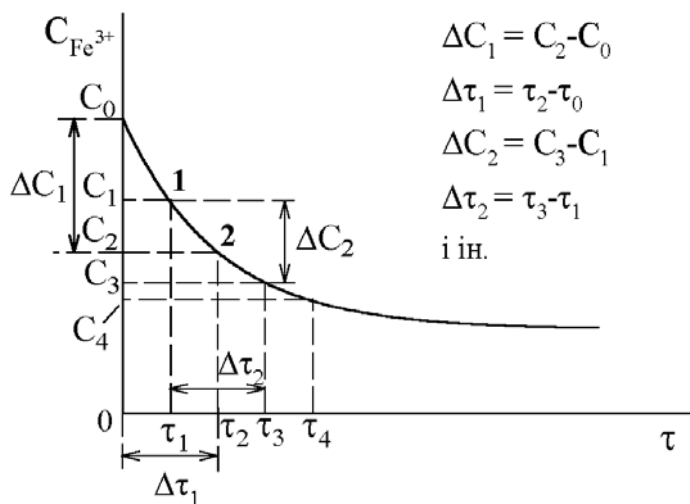
Об'єми вихідних розчинів для приготування реакційних сумішей (визначення загального порядку)

Розчини, мл	9	10
0,1 М FeCl ₃	6	8
0,1 М HCl	10	10
0,1 М KCl	48	44
H ₂ O (дистильована)	30	30
0,1 М KI	6	8

Момент вливання 0,1 М розчину йодиду калію у реакційну суміш вважають за початок реакції. Додають декілька крапель 1%-ного розчину крохмалю й проводять експеримент, як це описано вище у розділі "Визначення частинних порядків реакції". Виконують 8-10 титрувань. Результати записують у табл. 4.3.

Обробка результатів експерименту

Загальний порядок реакції може бути обчислений за повною кінетичною кривою $C_{Fe^{3+}} = f(\tau)$ (рис. 4.4).



$$\begin{aligned} \Delta C_1 &= C_2 - C_0 \\ \Delta \tau_1 &= \tau_2 - \tau_0 \\ \Delta C_2 &= C_3 - C_1 \\ \Delta \tau_2 &= \tau_3 - \tau_1 \\ &\text{і ін.} \end{aligned}$$

Рис. 4.4. Кінетична крива $C_{\text{Fe}^{3+}} = f(\tau)$

Щоб обчислити концентрації FeCl_3 у дану мить реакції треба від його вихідної концентрації у реакційній суміші відняти концентрацію феруму (III), що прореагував до даного моменту часу:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{0, \text{Fe}^{3+}} - C_X, \quad (4.10)$$

де C_X – зменшення концентрації FeCl_3 до моменту часу τ .

Слід врахувати, що у відповідності до рівняння реакції $C_X = 2C_{I_2}$. Результати розрахунків записують у таблицю 4.3.

Швидкості реакції у кожний даний момент часу знаходять методом кінцевих різниць. Для цього вісь часу розбивають на рівні проміжки (наприклад, по 30 с), для кожного знаходять концентрацію Fe^{3+} за кінетичною кривою. Швидкість обчислюють за формулами

$$\omega_1 = -\frac{\Delta C_1}{\Delta \tau_1}; \quad \omega_2 = -\frac{\Delta C_2}{\Delta \tau_2}; \quad \text{і ін.}, \quad (4.11)$$

де $\Delta C_1 = C_2 - C_0$;

$\Delta \tau_1 = \tau_2 - \tau_0$;

$\Delta C_2 = C_3 - C_1$;

$\Delta \tau_2 = \tau_3 - \tau_1$ і т.д. (див. рис. 4.4).

Виконують 7-8 розрахунків, результати записують у таблицю 4.4. Будують графік залежності $\ln \omega_\tau = f(\ln C_\tau)$ (4.9), за тангенсом кута нахилу якої знаходять загальний порядок реакції.

Результати обчислень оформити у вигляді таблиці.

Контрольні питання

1. Що називається загальним і частинним порядками реакції?
2. Як визначається швидкість реакції за кінетичною кривою?
3. Назвіть методи визначення порядку реакції.
4. Поясніть суть визначення частинних порядків реакції диференціальним методом Вант-Гоффа.

5. У чому полягає "метод внутрішнього титрування" для вивчення кінетики реакцій у розчинах?

6. Які експериментальні дані необхідні для визначення загального порядку досліджуваної реакції?

7. У чому полягають особливості кінетики даної реакції? Який її механізм?

8. Як впливає іонна сила розчину на швидкість реакції окислення йодид-іонів іонами тривалентного феруму? Аргументуйте відповідь.

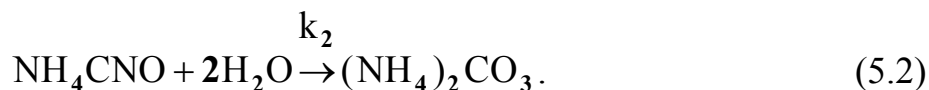
Лабораторна робота № 5 ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДУ КАРБАМІДУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Мета роботи: дослідити кінетику реакції кондуктометричним методом; визначити константу швидкості графічним методом.

У водних розчинах за температур, що перевищують 50 °С, карбамід ізомеризується у ціанат амонію:



а потім йде практично необоротний гідроліз з утворенням карбонату амонію:



Ця стадія йде повільно і визначає загальну швидкість реакції:

$$\omega_{\text{реакції}} = \omega_2 = k_2 [\text{NH}_4\text{CNO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n. \quad (5.3)$$

Перша стадія описується константою рівноваги:

$$K_C = \frac{[\text{NH}_4\text{CNO}]}{[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}, \quad (5.4)$$

$$\text{звідки: } [\text{NH}_4\text{CNO}] = K_C \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2]. \quad (5.5)$$

$$\text{Тоді } \omega = k_2 \cdot K_C \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n. \quad (5.6)$$

Оскільки вода береться у великому надлишку, можна припустити, що її концентрація за час спостереження (протягом 2 годин) лишається практично незмінною. Тому можна вважати, що $k_2 \cdot K_C \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n = k_{\text{еф}}$, де $k_{\text{еф}}$ – ефективна константа швидкості реакції розкладу карбаміду. Таким чином, досліджуваний процес є реакцією першого псевдопорядку:

$$\omega = k_{\text{еф}} \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2]. \quad (5.7)$$

Накопичення карбонату амонію, що має місце за мірою зростання ступеню гідролізу ціанату, веде до збільшення електропровідності розчину пропорційно кількості розкладеного карбаміду. Це дозволяє безперервно вивчати змінювання концентрації продукту реакції в часі шляхом вимірювання електропровідності реакційної суміші.

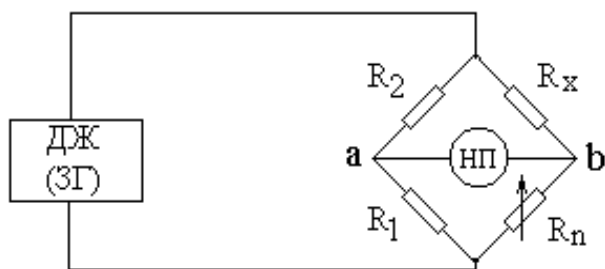


Рис. 5.1. Схема для вимірювання опору розчинів

ДЖ (ЗГ) – джерело живлення (звуковий генератор); НП – нуль-прилад; R_x – опір, що вимірюється; R_n – градуйований змінний опір

Питому електропровідність можна визначити, вимірявши опір розчину у спеціальній посудині між двома платиновими електродами. Опір вимірюють за допомогою реохордного моста Кольрауша, схема якого дана на рис. 5.1. Суть вимірювання зводиться до того, що, змінюючи величину градуйованого перемінного опору R_n , домагаються, щоб у колі нуль-приладу не було струму, що можливо при рівності потенціалів у точках a і b , тобто коли $R_n \cdot R_1 = R_x \cdot R_2$.

У даній роботі використовується реохордний міст типу Р-38, який живиться від звукового генератора ЗГ-33. У якості нуль-приладу використовують осцилограф. Передня панель реохордного мосту показана на рис. 5.2.

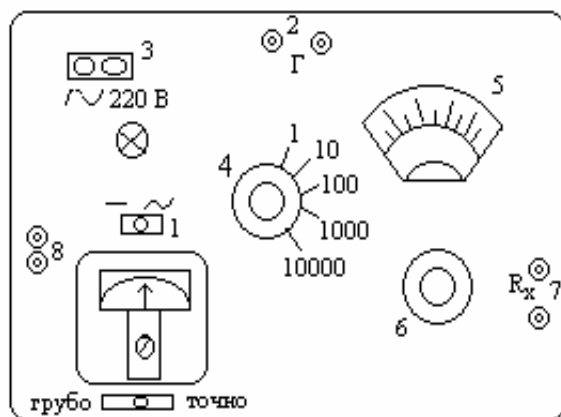


Рис. 5.2. Передня панель реохордного мосту

- 1 – перемикач живлення;
- 2 – клеми підключення осцилографа;
- 3 – клеми мережі змінного струму;
- 4 – декадний перемикач плеча порівняння;
- 5 – шкала реохорда;
- 6 – верньєр реохорда;
- 7 – клеми підключення посудини;
- 8 – клеми підключення звукового генератора

Необхідне обладнання і реактиви:

1. Реохордний міст.
2. Осцилограф.
3. Звуковий генератор.
4. Термостат (температура 50-70 °С).
5. Посудина для вимірювання електропровідності.
6. Годинник.
7. Колба мірна об'ємом 50 або 25 мл.
8. Важки.
9. Піпетки на 20 або 25 мл.

10. Колба для води об'ємом 100 мл.
11. Розчин KCl, 0,02 М.
12. Розчин повністю гідролізованого карбаміду.
13. Карбамід сухий.

Послідовність виконання експерименту

1. У термостат, встановлений попередньо на певну температуру (50-70 °С) вміщують на 15-20 хвилин колбу зі 100 мл дистильованої води.

2. Складають схему для вимірювання опору розчинів. Генератор і осцилограф вмикають у мережу ~220 В, далі вмикають тумблери "Сеть". При правильній настройці через 2-3 хв на екрані осцилографа з'являється сигнал у вигляді однієї або декількох синусоїд, які перетинаються.

3. Визначають сталу посудини для вимірювання електропровідності. Ця величина залежить від геометричних розмірів посудини та електродів і пов'язана з питомою електропровідністю співвідношенням:

$$\chi = \frac{K}{R}, \quad (5.8)$$

де χ – питома електропровідність, Ом⁻¹м⁻¹;

K – стала посудини, м⁻¹;

R – опір розчину, Ом.

Для визначення сталої посудини вимірюють опір розчину з відомою електропровідністю. У даній роботі використовують 0,02 М розчин KCl, величина питомої електропровідності якого для різних температур наведена у довідниках [4].

У посудину для вимірювання електропровідності наливають 20 або 25 мл 0,02 М розчину KCl, її приєднують до клем R_x (позиція 7 на рис. 5.2). Перемикач живлення 1 встановлюють у позицію "-". За допомогою декадного перемикача 4 й верньєра реохорда 6 урівноважують міст (тобто виводять переміннострумовий сигнал – синусоїду – на екрані осцилографа до мінімального значення амплітуди – прямої лінії). Величина опору розчину дорівнює *добутку* показань на шкалі реохорда 5 та декадного перемикача 4. Вимірювання опору повторити 3-4 рази.

Після закінчення вимірювань перемикач 1 повертають у вихідне (середнє) положення. Розчин KCl виливають і посудину ретельно промивають дистильованою водою.

4. Зважують на терезах 6 г (або 3 г) карбаміду.

5. Коли колба з водою у термостаті нагріється до заданої температури, наважку карбаміду розчиняють у мірній колбі на 50 мл (або 25 мл), користуючись підігрітою водою. Час розчинення слід вважати моментом початку реакції. Потім 20 або 25 мл (стільки ж, як і у пункті 3) приготованого розчину заливають у посудину для вимірювання електропровідності й вміщують її в термостат. Перше вимірювання опору розчину проводять через 15 хв від моменту початку реакції. Далі вимірюють опір розчину через кожні 15 хв протягом 2 годин. Результати вимірювань та обчислень заносять у табл. 5.1.

6. Для експериментального визначення електричного опору розчину після завершення реакції у посудину для вимірювання електропровідності заливають 20 або 25 мл розчину повністю гідролізованого карбаміду досліджуваної концентрації (цей розчин заздалегідь приготований лаборантами шляхом багатогодинної витримки його при 60-80 °С). Посудину вміщують у термостат, і через 15-20 хв, необхідних для прогріву розчину, вимірюють R_{∞} , що відповідає $\tau \rightarrow \infty$. Результат вимірювання заносять у таблицю.

Таблиця 5.1

Температура досліджу _____

Час від початку реакції τ , хв	Опір розчину R, Ом	χ_{τ} , Ом ⁻¹ М ⁻¹	χ_{∞} , Ом ⁻¹ М ⁻¹	$(\chi_{\infty} - \chi_{\tau})$, Ом ⁻¹ М ⁻¹	$\ln(\chi_{\infty} - \chi_{\tau})$, Ом ⁻¹ М ⁻¹	k , хв ⁻¹

Обробка результатів експерименту

Електропровідність розчинів у кожному відповідну мить дослідження розраховують за формулою (5.8).

Збільшення електропровідності розчину пропорційне концентрації утвореного карбонату амонію, яка дорівнює концентрації карбаміду, що прореагував – C_x . Отже, $C_x = \text{const}(\chi_{\tau} - \chi_0)$, де χ_{τ} і χ_0 – питомі електропровідності розчину в момент часу τ і $\tau = 0$ відповідно. Коли реакція закінчиться, збільшення електропровідності буде пропорційне вихідній концентрації карбаміду: $C_0 = \text{const}(\chi_{\infty} - \chi_0)$, де χ_{∞} – електропровідність при $\tau = \infty$, тобто коли реакція закінчилась. Підставивши у рівняння для константи швидкості першого порядку

$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_x}$ вирази для C_0 та C_x , маємо:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\chi_{\infty} - \chi_0}{\chi_{\infty} - \chi_{\tau}} \quad (5.9)$$

Величину χ_0 експериментально визначити важко, оскільки між початком реакції та моментом першого вимірювання завжди буде певний інтервал часу. Але, переписавши рівняння (5.9) у вигляді

$$\ln(\chi_{\infty} - \chi_{\tau}) = \ln(\chi_{\infty} - \chi_0) - k\tau,$$

отримаємо лінійну залежність $\ln(\chi_{\infty} - \chi_{\tau}) = f(\tau)$, за тангенсом нахилу якої можна визначити константу швидкості даної реакції.

Величина χ_{∞} розраховується за формулою (5.8), в яку підставляють значення опору розчину повністю гідролізованого карбаміду при температурі досліджу (R_{∞}).

Комп'ютерна обробка результатів експерименту

За вказівкою викладача проводять лінійну апроксимацію методом найменших квадратів (МНК) залежності $\ln(\chi_\infty - \chi_\tau) = f(\tau)$. Для цього можна скористатися комп'ютерною програмою Microsoft Excel (Версія 97 або інші). Після її запуску, занести у стовпчики відповідні значення $\ln(\chi_\infty - \chi_\tau)$ і τ та виконати наступні операції. У меню увійти в розділ "Сервис", потім – в "Анализ данных", "Регрессия". Відкриється вікно, в якому треба у строчку "Входной интервал Y" ввести діапазон комірок, у яких знаходяться значення $\ln(\chi_\infty - \chi_\tau)$, а у строчку "Входной интервал X" ввести діапазон комірок, у яких знаходяться значення τ , у строчку "Уровень надежности" ввести число 95%, у строчку "Параметры ввода" поставити галочку біля "Новый рабочий лист", натиснути кнопку "ОК". З'явиться лист "Вывод итогов", у якому в стовпчику "Коэффициенты" у строчці "Переменная X1" приводиться значення кутового коефіцієнта, у строчці "Y - пересечение" – вільний член. Крім цього, приводяться результати регресійного та дисперсійного аналізу даних. Отримане значення кутового коефіцієнта дорівнює константі швидкості реакції.

Контрольні питання

1. До якого типу за кінетичною класифікацією хімічних реакцій слід віднести реакцію гідролізу карбаміду?
2. Назвіть причини невідповідності молекулярності та порядку реакції. Чому реакція гідролізу карбаміду є реакцією першого порядку?
3. Яким чином за експериментальними даними можна встановити, що реакція гідролізу карбаміду є реакцією першого порядку?
4. Яким методом досліджується кінетика реакції гідролізу карбаміду у водному розчині?
5. Як пов'язана концентрація карбаміду з електропровідністю розчину?
6. У яких випадках при обчисленні константи швидкості реакції концентрації можна замінити на пропорційні їм величини?
7. В яких координатах треба побудувати графік для визначення константи швидкості гідролізу карбаміду?
8. Згадайте й поясніть компенсаційну схему вимірювання електричного опору.

Лабораторна робота № 6

ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РОЗКЛАДУ ПЕРОКСИДУ ГІДРОГЕНУ У ПРИСУТНОСТІ КАТАЛІЗАТОРІВ

Мета роботи: 1. Ознайомитись із волюмометричним методом контролю за ходом хімічної реакції. 2. Визначити порядок, константу швидкості та період напівперетворення реакції розкладу пероксиду гідрогену на гетерогенному каталізаторі. 3. Порівняти каталітичну активність різних речовин відносно до реакції розкладу пероксиду гідрогену.

У водних розчинах пероксид гідрогену спонтанно повільно розкладається з виділенням кисню за сумарним рівнянням:



Ця реакція прискорюється у присутності багатьох речовин: іонів металів, твердих металів (Pt, Pb, Ag, Co, Ni та інші), оксидів металів, активованого вугілля.

У даній роботі вивчається вплив гетерогенних каталізаторів (табл. 6.1) на швидкість та порядок реакції розкладу пероксиду гідрогену. У гетерогенному каталізі реакція відбувається на поверхні поділу фаз і складається з багатьох стадій:

1. Доставка реагентів до поверхні каталізатора (дифузія).
2. Адсорбція на поверхні каталізатора.
3. Хімічне перетворення.
4. Десорбція продуктів реакції.
5. Відведення продуктів реакції.

У випадку розкладу пероксиду гідрогену лімітуючою стадією найчастіше буває дифузія молекул H_2O_2 до поверхні твердого каталізатора. Підтвердженням цього є залежність швидкості реакції від інтенсивності перемішування реакційної рідини та низька енергія активації. Тому швидкість реакції описується кінетичним рівнянням першого порядку:

$$\omega = k_1 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}. \quad (6.1)$$

За великих початкових концентрацій пероксиду гідрогену може спостерігатися нульовий порядок реакції.

Для оцінки ефективності каталізаторів співставляють константи швидкостей реакцій на різних каталізаторах, що приведені на одиницю площі істинної поверхні (або маси) каталізатора.

Кінетику реакції вивчають за допомогою волюмометричного метода. За цим методом вимірюються об'єми кисню, що виділяється, за певні проміжки часу. Схема установки показана на рис. 6.1.

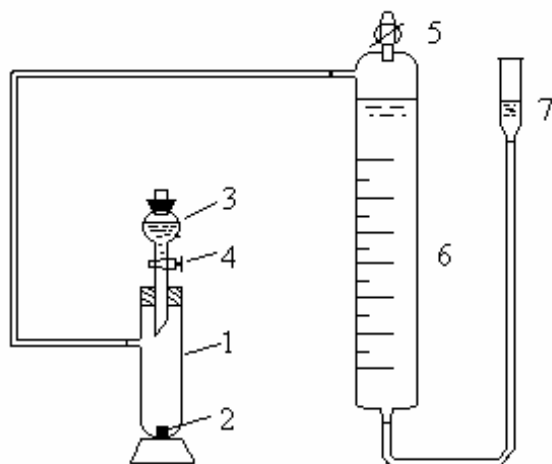


Рис. 6.1. Схема волюмометричної ус-тановки для вивчення кінетики реакції розкладу пероксиду гідрогену

Необхідне обладнання:

1. Колба на 100-250 см³ для приготування робочого розчину.
2. Колба на 100 см³ для титрування.
3. Піпетка на 2 см³ для відбору проб розчинів H₂O₂.
4. Піпетка на 20 (25) см³.
5. Циліндр мірний об'ємом 100 см³.
6. Циліндр мірний об'ємом 25 см³ (для розчину H₂SO₄).
7. Бюретка на 25 см³.
8. Лійка до бюретки.
9. Секундомір.
10. Мішалка.
11. Установка волюмометрична.
12. Важки.

Реактиви:

1. Розчин H₂O₂ ≈ 2 н.
2. Розчин H₂SO₄ ≈ 1 М.
3. Розчин KMnO₄ 0,1 н.
4. Набір каталізаторів відповідно до табл. 6.1.

Послідовність виконання експерименту

1. Перед початком досліду необхідно визначити концентрацію вихідного розчину пероксиду гідрогену (тому що він нестійкий), а потім приготувати робочий розчин. Для цього відмірюють 1 мл вихідного розчину H₂O₂ у колбу для титрування, додають 20 мл 2 н. сірчаної кислоти і титрують 0,1 н. розчином калій перманганату до блідо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом ≈ 30 с. За результатами титрування розраховують концентрацію пероксиду гідрогену (у моль-еквівалентах на дм³):

$$N_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{вих}}}, \quad (6.2)$$

де N_{KMnO_4} – нормальність розчину KMnO_4 (0,1 н.);

V_{KMnO_4} – об'єм розчину KMnO_4 , мл, що пішов на титрування;

$V_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{вих}}$ – об'єм вихідного розчину H_2O_2 , взятий для титрування (1 мл).

2. Шляхом розведення вихідного розчину водою готують 80-100 см³ 0,7÷0,9 нормального робочого розчину H_2O_2 (об'єм і концентрацію задає викладач). Точну концентрацію отриманого розчину визначають титруванням його проб об'ємом 2 мл (методика титрування описана вище). За середнім результатом двох-трьох титрувань обчислюють кількість H_2O_2 у реакційному об'ємі розчину (у молях):

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \frac{1}{2,303} \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad (6.3)$$

де $V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ – об'єм проби розчину, мл, взятий для титрування (2 мл);

V_p – реакційний об'єм цього розчину (20-25 мл – за завданням викладача).

3. Підготувати установку до роботи. Для цього у реакційну посудину 1 (див. рис. 6.1) вміщують наважку каталізатора (за завданням викладача) й мішалку 2. Далі приєднують роздільну лійку 3 до реакційної посудини і при перекритому крані 4 наливають до неї за допомогою піпетки 20-25 мл робочого розчину H_2O_2 . Закривши лійку корком, перевіряють систему на герметичність. Для цього, відкривши кран 5, сполучають систему з атмосферою, піднімають склянку 7, щоб бюретка 6 заповнилась рідиною до нульової позначки і перекривають кран 5. Опускають склянку 7 приблизно на чверть висоти бюретки. Якщо забезпечена достатня герметичність системи, то рівень рідини у бюретці трохи знизиться і далі буде залишатись постійним протягом довільного часу. У цьому випадку можна виконувати експеримент.

4. Записують атмосферний тиск за барометром (знаходиться у препаративній лабораторії) та температуру, при якій виконується дослід, і розраховують V_∞ – об'єм кисню, що може виділитись при повному розкладі взятої кількості пероксиду гідрогену. За рівнянням реакції при розкладі двох молей H_2O_2 одержується один моль кисню, тому:

$$V_\infty = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2} \cdot \frac{RT}{P_{\text{O}_2}}, \quad (6.4)$$

де $R = 8,314$ Дж/(моль·К);

P_{O_2} – тиск кисню.

Об'єм газу, що вимірюють в експерименті, окрім кисню, містить насичену водяну пару, отже:

$$P_{\text{O}_2} = P - P_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (6.5)$$

де P_{O_2} – тиск кисню, Па;

P – атмосферний тиск, Па;

P_{H_2O} – тиск насиченої водяної пари за температури дослід, Па.

Слід врахувати, що об'єм газу, що виділяється, вимірюють у $см^3$, тому:

$$V_{O_2} = V_{\infty} \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{atm}} - \frac{P_{H_2O}}{P_{atm}} \right) \quad (6.6)$$

5. Вмикають мішалку, далі, відкривши кран 4, зливають робочий розчин H_2O_2 у реактор 1. Відрахування часу починають з моменту, коли роздільна лійка 3 випорожниться приблизно наполовину. Об'єм кисню, що виділяється, фіксують через рівні проміжки часу за об'ємом рідини, витісненої з бюретки, при однакових рівнях рідини у ній та урівнюючій склянці 7. Коли об'єм кисню, який виділився, складе приблизно $\frac{2}{3} V_{\infty}$,

вимикають перемішування, відкривають кран 5, та розбирають установку. Відпрацьований розчин обережно зливають з реакційної посудини і достають мішалку. Посуд промивають дистильованою водою і готують установку до наступного експерименту за завданням викладача.

Кількість каталізаторів та інтервали часу, через які вимірюють об'єми виділеного кисню, наведені у табл. 6.1.

Отримані експериментальні дані для кожного каталізатора записують в окрему таблицю (табл. 6.2).

Таблиця 6.1

Рекомендовані кількості каталізаторів та інтервали часу між вимірюваннями

Каталізатор	m_{Kat} , г	Інтервал часу*, хв
MnO_2	0,05	0,25-0,30
PbO_2	0,1	0,3-0,5
Co_3O_4	0,5	0,5-1,0
Вугілля активоване	1,0	1-3
Платина	–	1-3

* В міру того, як зменшується концентрація H_2O_2 у реакційній суміші, інтервали часу між вимірюваннями збільшують.

Каталізатор та його маса _____.

Атмосферний тиск $P =$ _____ Па. Тиск насиченої пари води $P_{H_2O} =$ _____ Па. Температура $T =$ _____ К.

Об'єм робочого розчину $V_p =$ _____ cm^3 .

Кількість H_2O_2 $n_{H_2O_2} =$ _____ моль.

Час від початку досліду, τ , хв	V_{τ} , cm^3	$V_{O_2, \tau}$, cm^3	$V_{\infty} - V_{O_2, \tau}$, cm^3	$x_{H_2O_2}$, моль/дм ³	k_I	k_0

У цій таблиці V_{τ} – об'єм газу, виділеного на момент часу τ , (експериментальні дані); $V_{O_2, \tau}$ – об'єм кисню, розрахований з поправкою на тиск водяної пари за формулою

$$C_{\tau} = C_0 - X, \quad (6.7)$$

(позначення див. у формулі (6.5); V_{∞} – об'єм кисню, що має виділитись при повному розкладі пероксиду гідрогену (розраховується за формулою (6.6)); k_I – константа швидкості реакції).

Обробка результатів експерименту

1. Величина V_{∞} пропорційна початковій концентрації пероксиду гідрогену у реакційній суміші, а різниця $V_{\infty} - V_{O_2, \tau}$ пропорційна вмісту H_2O_2 у будь-який момент часу τ . Порядок реакції можна визначити графічним методом за залежностями: $(V_{\infty} - V_{O_2, \tau}) = f(\tau)$ та $\ln(V_{\infty} - V_{O_2, \tau}) = f(\tau)$, або аналітичним методом, розраховавши константи швидкості реакції для кожного моменту часу за формулою для обраного порядку реакції. У випадку першого порядку реакції використовують формулу

$$k_I = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_{O_2, \tau}}. \quad (6.8)$$

Константа швидкості реакції нульового порядку

$$\ln \frac{V_{\infty} - V_{O_2, \tau}}{V_{\infty} - V_{O_2, \tau_0}} = -k_0 \tau \quad (6.9)$$

вимагає розрахунку $x_{H_2O_2, \tau}$ – концентрації H_2O_2 , що прореагував до даного моменту часу τ . Як зазначено вище, відповідно до рівняння реакції один моль кисню утворюється з двох молей H_2O_2 , тому:

$$x_{H_2O_2, \tau} = \frac{2 \cdot P_{O_2} \cdot V_{O_2, \tau} \cdot 1000}{RT \cdot V_p}, \text{ моль/дм}^3. \quad (6.10)$$

(Позначення див. у формулах 6.4, 6.5, табл. 6.2).

Середнє значення константи швидкості ($k_{сер}$), довірчий інтервал ($\pm \epsilon$) та відносну помилку ($\Delta, \%$) можна знайти, скориставшись **комп'ютерною**

програмою **Microsoft Exel** (Версія 97 або інші). Для цього слід зробити такі операції:

- для знаходження середнього арифметичного: у стовпчик таблиці Exel занести значення k_i , потім, змістивши курсор нижче останнього значення, у меню "Вставка" викликати команди "Функція", категорія "Статистическая", функція "СРЗНАЧ", натиснути "ОК".

- для знаходження стандартного відхилення: помістити курсор нижче останнього числа у стовпчику, у меню "Вставка" викликати команди "Функція", категорія "Статистическая", функція "СТАНДОТКЛ", у строчці "Число1" вказати діапазон комірок зі значеннями k_i , натиснути "ОК".

- для знаходження довірчого інтервалу (ϵ) з надійністю 0,95 треба: помістити курсор нижче останнього числа у стовпчику, у меню "Вставка" викликати команди "Функція", категорія "Статистическая", функція "ДОВЕРИТ", у строчці "Альфа" записати число 0,05, нажати "ОК". Потім у строчці "Стандартное откл." вказати комірку зі значенням вже розрахованого стандартного відхилення, натиснути "ОК", у строчку "Размер" занести кількість значень k_i , натиснути "ОК".

- для знаходження відносної помилки (Δ) слід отримані значення довірчого інтервалу розділити на значення середнього арифметичного.

Результати обчислень записують до таблиць 6.2 та 6.3.

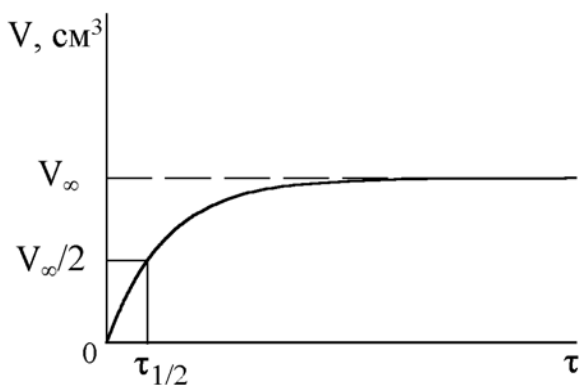


Рис. 6.2. Визначення $\tau_{1/2}$ з графіка залежності $V_{O_2,\tau} = f(\tau)$

2. Період напівперетворення $\tau_{1/2}$ знаходять із графіка залежності $V_{O_2,\tau} = f(\tau)$ (рис. 6.2). За знайденим значенням $\tau_{1/2}$ можна також обчислити константу швидкості і порівняти її із середньою величиною константи, розрахованої за кінетичним рівнянням обраного порядку реакції.

3. Для порівняння каталітичної активності

різних каталізаторів знаходять k_{ict} – "істинну" константу швидкості, що розрахована на одиницю площі поверхні або на одиницю маси каталізатора ($k_{ict} = k_{сеп}/S_{kat}$ або $k_{ict} = k_{сеп}/m_{Kat}$).

Результати лабораторної роботи оформити у вигляді таблиці (табл. 6.3).

Результати лабораторної роботи

Каталізатор	$k_{\text{сер}} \pm \epsilon$	$\Delta, \%$	$k_{\text{граф}}$	$k_{\text{іст}}$

4. Зробити висновки з отриманих результатів.

Контрольні питання

1. Напишіть рівняння швидкості реакції розкладу пероксиду гідрогену за кожною речовиною.

2. До якого типу за кінетичною класифікацією можна віднести дану реакцію?

3. Який метод дослідження застосовують при вивченні кінетики розкладу пероксиду гідрогену?

4. Як за експериментальними даними визначити порядок реакції розкладу пероксиду гідрогену?

5. Що таке гетерогенний каталіз?

6. Що таке каталізатор? Промотор? Інгібітор?

7. За якими ознаками можна робити висновок, що лімітуючою стадією гетерогенної реакції є дифузія реагентів до поверхні твердої фази?

8. Поясніть, в якому випадку константу швидкості даної реакції можна обчислювати за формулою (6.8)? Яким чином вона отримана?

9. При яких умовах швидкість гетерогенної каталітичної реакції стає постійною?

10. Як змінюється енергія активації реакції під впливом каталізатора?

11. Чи можна змінювати швидкість перемішування під час дослідження кінетики розкладу H_2O_2 ?

12. Запропонуйте інші методи дослідження кінетики цієї реакції.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Практикум по физической химии / Под ред. И. В. Кудряшова. - М.: Высш. шк., 1986. - 495 с.

2. Практикум по физической химии / Под ред. В. В. Бузанова, Н.К. Воробьева. - М.: Химия, 1986. - 352 с.

3. Практикум по физической химии / Под ред. С. В. Горбачева. - М.: Высш. шк., 1974. - 496 с.

4. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А. М. Пономаревой. - Л.: Химия, 1983. - 232 с.

5. Додж М., Кината К., Стинсон К. Эффективная работа с Microsoft Excel 97. - СПб.: ЗАО "Издательство "Питер", 1999. - Глава 12. - С. 44; Глава 15. - С. 527, 558.

ЗМІСТ

Загальні відомості	3
Лабораторна робота № 1. Вивчення кінетики реакції гідролізу оцтово-етилового ефіру у присутності каталізатора (іони гідроксонію)	5
Лабораторна робота № 2. Вивчення швидкості реакції йодування ацетону	9
Лабораторна робота № 3. Вивчення кінетики нітрузування тропеоліну	13
Лабораторна робота № 4. Визначення порядку реакції окислення йодид-іонів іонами тривалентного феруму	20
Лабораторна робота № 5. Вивчення кінетики реакції розкладу карбаміду у водних розчинах	26
Лабораторна робота № 6. Вивчення кінетики розкладу пероксиду гідрогену у присутності каталізаторів	31
Список літератури	37