

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
"УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ"

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ  
ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ  
ДЛЯ СТУДЕНТІВ ІІІ КУРСУ  
НАПРЯМУ ПІДГОТОВКИ 6.051301 – ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ  
З ДИСЦИПЛІНИ "ФІЗИЧНА ХІМІЯ".  
ЧАСТИНА ІІІ. ("ХІМІЧНА КІНЕТИКА І КАТАЛІЗ")

Затверджено на засіданні  
кафедри фізичної хімії.  
Протокол № 13 від 03.07.14 р.

Методичні вказівки до лабораторного практикуму для студентів III курсу напряму підготовки 6.051301 – Хімічна технологія з дисципліни "Фізична хімія". Частина III ("Хімічна кінетика і каталіз") / Укл.: В.С. Проценко, А.А. Кітик – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2015. – 44 с.

Укладачі: В.С. Проценко, д-р хім. наук,  
А.А. Кітик, канд. хім. наук

Відповідальний за випуск О.Б. Веліченко, д-р хім. наук

Навчальне видання  
Методичні вказівки  
до лабораторного практикуму  
для студентів III курсу  
напряму підготовки 6.051301 – Хімічна технологія  
з дисципліни "Фізична хімія".  
Частина III. ("Хімічна кінетика і каталіз")

Укладачі: ПРОЦЕНКО В'ячеслав Сергійович  
КІТИК Анна Адамівна

Редактор Л.М.Тонкошкур  
Коректор Т.М. Кіжло

Підписано до друку 17.01.15 Формат 60×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.  
Умов.-друк. арк. 2,01. Облік.-вид. арк. 2,08. Тираж 100 прим. Замовлення №71.  
Свідоцтво ДК №303 від 27.12.2000.

ДВНЗ УДХТУ, 49005, м. Дніпропетровськ-5, просп. Гагаріна, 8.

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

## ЗМІСТ

ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ .....	4
Лабораторна робота № 1. ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ ГІДРОЛІЗУ ОЦТОВО-ЕТИЛОВОГО ЕФІРУ У ПРИСУТНОСТІ КАТАЛІЗАТОРА – ІОНІВ ГІДРОКСОНІЮ.....	6
Лабораторна робота № 2. ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ ЙОДУВАННЯ АЦЕТОНУ .....	10
Лабораторна робота № 3. ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ НІТРОЗУВАННЯ ТРОПЕОЛІНУ .....	15
Лабораторна робота № 4. ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЇ ОКИСЛЕННЯ ЙОДИД-ІОНІВ ІОНАМИ ФЕРУМУ(III) .....	22
Лабораторна робота № 5. ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДУ КАРБАМІДУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ .....	29
Лабораторна робота № 6. ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РОЗКЛАДУ ПЕРОКСИДУ ГІДРОГЕНУ У ПРИСУТНОСТІ КАТАЛІЗАТОРІВ	34
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ .....	41

## 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 nereакційноздатний 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 усієї реагуючої суміші, в яку попередньо вводять індикатор (тобто, титрують не пробу, а всю реакційну суміш). У мить зміни забарвлення індикатора кількість витраченого титранту еквівалентна загальному вмісту компонента, який визначають. Цю мить часу треба зафіксувати. Цей метод використовують для вивчення кінетики реакції окислення йодид-іонів іонами феруму(III).

**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

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

де  $\varepsilon$  – 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:

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

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.), уяснити 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. Схема установки для проведення експериментальних досліджень (за необхідністю).
5. Запис результатів вимірювань за запропонованою формою (у таблицях).
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, оцінювання 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 – ІОНІВ ГІДРОКСОНІУ

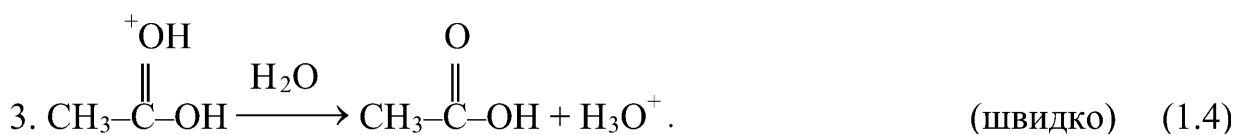
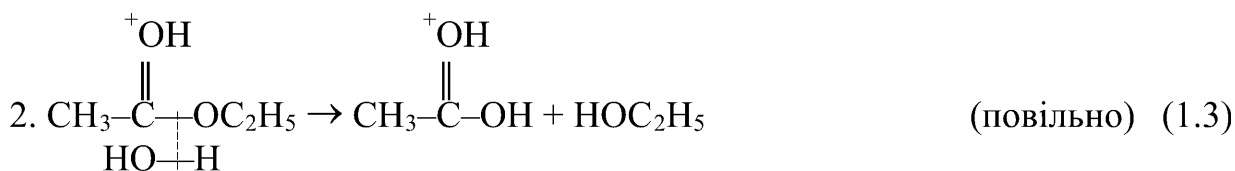
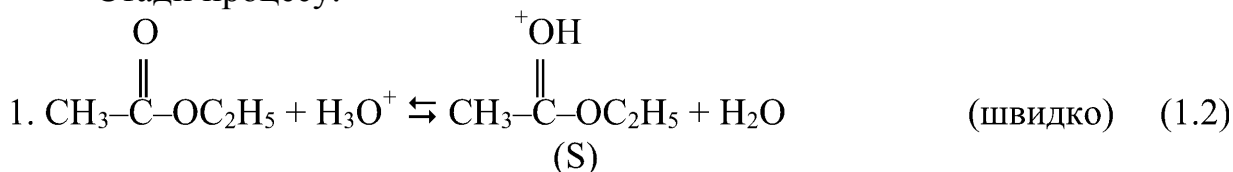
*Мета роботи: визначити порядок і константи швидкості реакції гідролізу оцтово-етилового ефіру у присутності соляної кислоти при різних температурах; обчислити енергію активації реакції.*

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 протонувана форма вихідної речовини (субстрат S).

Стадії процесу:



Лімітувальною (швидкістьвизначальною) стадією кислотно-каталітичного процесу є перетворення реакційноздатної проміжної протонуваної форми у продукти реакції. Отже, швидкість реакції гідролізу етилацетату дорівнює швидкості другої стадії:

$$\omega = \omega_2 = k_2 C_{S^+} C_{H_2O}, \quad (1.5)$$

де  $C_{S^+}$  – концентрація протонованої форми ефіру, що складає деяку частку  $\alpha$  від концентрації етилацетату  $C_{\text{еф}}$ , тобто:  $\omega = k_2 \alpha C_{\text{еф}} C_{H_2O} = k' C_{\text{еф}} C_{H_2O}$ .

У цьому рівнянні  $k' = k_2 \alpha$  – ефективна константа швидкості реакції. Коефіцієнт  $\alpha$  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  $k = k' C_{H_2O}$ .

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

**Реактиви:**

1. Етилацетат.
2. Розчин HCl 0,5 М.
3. Розчин NaOH 0,1 н.
4. Розчин фенолфталеїну 1%-ний.

**Послідовність виконання роботи**

1. У дві сухі колби з притертими пробками влити по 50 мл 0,5 М розчину соляної кислоти і поставити одну у термостат із заданою температурою на 15-20 хвилин, а іншу залишити при кімнатній температурі. Записати до звіту температури дослідів.

2. Під час термостатування охолодити до 2-5°C (за допомогою льоду, снігу або охолоджувальної суміші – звернутися до препараторської) 100-200 мл дистильованої води.

3. Після встановлення у колбах з розчином соляної кислоти заданих температур у кожному з колб додати за допомогою піпетки 1-3 мл етилацетату (за вказівкою викладача), добре перемішати й негайно відмітити час початку

реакції<sup>1</sup>. Після цього *відразу ж* відібрати 2 мл проби і проаналізувати її (колби з реакційною сумішшю знов поставити у термостати!). Для цього перенести відібрану пробу у колбу із заздалегідь наливою (~20 мл) охолодженою дистильованою водою й 1-2 краплями розчину індикатору – фенолфталеїну. Титрувати 0,1 н. розчином NaOH при перемішуванні до появи слабо-рожевого забарвлення, що не зникає протягом 10-15 с. Результат цього титрування записують до табл. 1.1, *умовно* вважаючи його таким, що відноситься до моменту часу 0 від початку реакції.

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.

Таблиця 1.1

Температура дослідів $t_1 = \underline{\hspace{2cm}}$ °C, тобто $T_1 = \underline{\hspace{2cm}}$ K			
Час від початку реакції, $\tau$ , хвилин	Об'єм розчину 0,1 н. NaOH, що витрачено на титрування $V_{\tau}$ , мл	$\ln(V_{\infty} - V_{\tau})$	$k$ , хв <sup>-1</sup>
0			
20			
40			
60			
90			
150			
			Середнє значення $k_{T_1} = \underline{\hspace{2cm}}$
Температура дослідів $t_2 = \underline{\hspace{2cm}}$ °C, тобто $T_2 = \underline{\hspace{2cm}}$ K			
0			
20			
40			
60			
90			
150			
			Середнє значення $k_{T_2} = \underline{\hspace{2cm}}$

<sup>1</sup> Очевидно, для зручності доцільно розпочати дослід у двох колбах *не одночасно*, тобто додати етилацетат і відібрати пробу на титрування у колбі № 2 (термостат) через 10 (або 15) хвилин після початку дослідів з колбою № 1 (кімнатна температура).



### Обробка результатів експерименту

1. Вихідну (початкову) концентрацію ефіру (моль/дм<sup>3</sup>) обчислюють на підставі значення його об'єму за формулою

$$C_0 = \frac{(\rho V_{\text{эф}})/M}{(50 + V_{\text{эф}}) \cdot 10^{-3}}, \quad (1.7)$$

де  $\rho$  – густина етилацетату (0,901 г/см<sup>3</sup>),

$V_{\text{эф}}$  – об'єм етилацетату (мл),

$M$  – мольна маса етилацетату (88,1 г/моль),

50 – початковий об'єм розчину соляної кислоти (мл),

$10^{-3}$  – перерахунковий коефіцієнт об'єму (від мілілітрів у літри).

2. За умовами проведення реакції припускається перший псевдо порядок і реакція необоротна. Тому кінетичне рівняння має вигляд:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau}, \quad (1.8)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація ефіру;

$C_\tau$  – концентрація ефіру до моменту часу  $\tau$ .

Концентрацію ефіру у відповідний момент часу можна знайти за формулами:

$$C_\tau = C_0 - x, \quad (1.9)$$

де  $x$  – кількість оцтової кислоти, що утворилась:

$$x = C_{\text{HAc}} = \frac{(V_\tau - V_0)C_{\text{Л}}}{V_{\text{ПРОБИ}}}, \quad (1.10)$$

де  $V_0$  і  $V_\tau$  – 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  $V_\tau$ , після завершення реакції (час  $\tau_\infty$ ) – через  $V_\infty$ . Тоді  $C_0$  пропорційна різниці  $(V_\infty - V_0)$ , а  $C_\tau$  пропорційна  $(V_\infty - V_\tau)$ . *Остаточне рівняння* для обчислення константи швидкості реакції гідролізу ефіру матиме вигляд:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_\tau}. \quad (1.11)$$

Отже, за результатами кожного титрування обчислюють значення  $k$  згідно з рівнянням (1.11). Значення  $V_\infty$ , необхідне для таких розрахунків, попередньо знаходять за наступною формулою<sup>2</sup>

---

<sup>2</sup> Значення  $V_\infty$  можна визначити також, якщо відтитрувати 2 мл реакційної суміші приблизно через 1 добу після початку експерименту.

$$V_{\infty} = V_0 + \frac{C_0 \cdot V_{\text{ПРОБИ}}}{C_{\text{Л}}}, \quad (1.12)$$

3. Обчислюють середнє арифметичне значення константи швидкості реакції для кожної температури окремо ( $k_{T_1}$  та  $k_{T_2}$ ). Результати обчислень заносять до табл. 1.1.

4. Порядок реакції перевіряють, побудувавши графік залежності:

$$\ln C_{\tau} = f(\tau), \quad (1.13)$$

$$\text{або } \ln(V_{\infty} - V_{\tau}) = f(\tau). \quad (1.14)$$

Лінійний вигляд графіків (будують дві лінії для обох температур) вказує на псевдоперший порядок реакції.

5. Використовуючи середні значення констант швидкості при двох температурах, визначають енергію активації з рівняння Ареніуса:

$$E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}. \quad (1.15)$$

При використанні рівняння (1.15) температури підставляють за шкалою Кельвіна.

### ***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?
10. Поясніть як виводяться формули (1.11) та (1.12).

### **Лабораторна робота № 2**

#### **ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ ЙОДУВАННЯ АЦЕТОНУ**

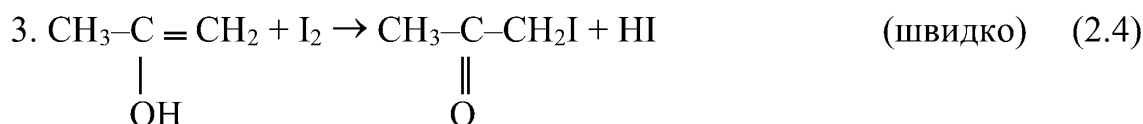
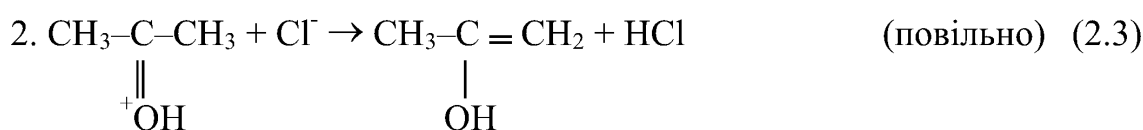
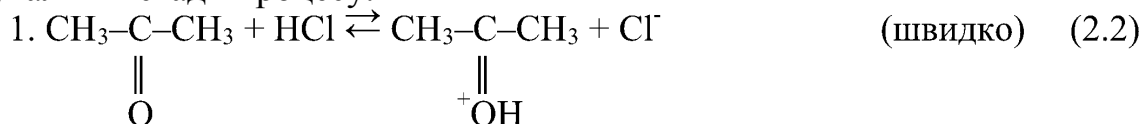
*Мета роботи: визначити середнє значення констант швидкості реакції при двох температурах; розрахувати енергію активації; перевірити можливість застосування правила Вант-Гоффа.*

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 лімітувальній стадії процесу:



Лімітуючою є друга стадія – утворення енольної форми кетону, й тому:  $\omega = \omega_2$ :

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

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

Оскільки за першою стадією встановлюється рівновага, то

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

де  $C_{\text{ac}}$  – 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  $C_{\text{ac}}^0$  і  $C_{\text{HCl}}^0$  – початкові концентрації ацетону й кислоти, відповідно;

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

$\tau$  – 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. Бюретка об'ємом 25 мл – 1 шт. (для розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).
5. Піпетки об'ємом 20 або 25 мл – 2 шт.
6. Годинник.
7. Термостат.

**Реактиви:**

1. Розчин йоду 0,1 н. (у 4%-ному розчині KI).
2. Розчин HCl 1 н.
3. Розчин ацетону 1 н.
4. Розчин  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01 н.
5. Розчин  $\text{NaHCO}_3$  0,1 н.
6. Розчин крохмалю 0,5%-ний.

**Послідовність виконання роботи**

1. У дві мірні колби місткістю 200 або 250 мл влити по 20-25 мл (за вказівкою викладача) 0,1 н. розчину йоду у 4%-ому розчині KI та 15-30 мл 1 н. розчину HCl (за вказівкою викладача), налити дистильовану воду до об'єму нижче мітки приблизно на 30-35 мл. Колби закрити пробками і помістити до термостату з заздалегідь заданими температурами ( $\approx 20$  і  $\approx 30$  °C) на 10-15 хвилин<sup>3</sup>. Об'єми взятих рідин та температури у термостатах занести у таблицю.

2. Протягом термостатування заповнити бюретку 0,01 н. розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  та приготувати колби для титрування, у які налити відповідну кількість 0,1 н. розчину  $\text{NaHCO}_3$ , необхідну для нейтралізації кислоти у пробі, яку слід проаналізувати. Об'єм розчину  $\text{NaHCO}_3$  можна розрахувати за формулою:

$$V_{\text{NaHCO}_3} = \frac{C_{\text{HCl}}^0 \cdot V_{\text{ПРОБИ}}}{C_{\text{NaHCO}_3}}, \quad (2.10)$$

де  $C_{\text{HCl}}^0$  – початкова концентрація соляної кислоти к реакційній суміші (зверніть увагу, що ця концентрація *не дорівнює 1 н.*, оскільки кислота розбавляється – ви за вказівкою викладача налили 15-30 мл 1 н. розчину HCl, але цей розчин розводиться до повного об'єму реакційної колби – 200 або 250 мл; отже, початкову концентрацію HCl слід обчислити);

$V_{\text{проби}}$  – об'єм проби, що буде відбиратися для аналізу (це об'єм виданої вам піпетки – 20 або 25 мл);

$C_{\text{NaHCO}_3}$  – концентрація розчину  $\text{NaHCO}_3$  (0,1 н.).

3. Додати в мірні колби по 20-25 мл (за вказівкою викладача) 1 н.

<sup>3</sup> Як правило, одна з колб залишається при кімнатній температурі, тобто у ролі повітряного термостату виступає приміщення лабораторії.

водного розчину ацетону<sup>4</sup>. 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 або 25 мл проби, перенести їх у колби для титрування (у ці колби ви вже заздалегідь повинні налити розрахований об'єм 0,1 н. розчин  $\text{NaHCO}_3$  відповідно до п. 2).

4. *Методика аналізу.* У колбу для титрування відміряють 0,1 н. розчин  $\text{NaHCO}_3$  у кількості, еквівалентній вмісту кислоти у відібраній пробі. Туди ж вливають 20 або 25 мл проби. 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. Титрування завершують, коли зникає синє забарвлення йодкрохмального комплексу і розчин знебарвлюється.

5. Подальший відбір проб у кожній з колб проводять приблизно через 10, 25, 40, 60, 80 та 110 хвилин від початку досліду. Результати титрувань записують у таблицю 2.1.

Таблиця 2.1

Вихідні концентрації ацетону  $C_{\text{ац}}^0 = \underline{\hspace{2cm}}$ , соляної кислоти  $C_{\text{HCl}}^0 = \underline{\hspace{2cm}}$

Температура досліду $t_1 = \underline{\hspace{2cm}}$ °C, тобто $T_1 = \underline{\hspace{2cm}}$ К			
Час від початку реакції, $\tau$ , хвилин	Об'єм 0,01 н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , що витрачено на титрування, $V_{\tau}$ , мл	$x$ , моль/л	$k'$ , $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$
5			
10			
25			
40			
60			
80			
110			
			Середнє значення $k_{T_1} = \underline{\hspace{2cm}}$
Температура досліду $t_2 = \underline{\hspace{2cm}}$ °C, тобто $T_2 = \underline{\hspace{2cm}}$ К			
5			
10			
25			
40			
60			
80			
110			
			Середнє значення $k_{T_2} = \underline{\hspace{2cm}}$

<sup>4</sup> Очевидно, для зручності доцільно розпочати досліди у двох колбах *не одночасно*, тобто додати розчин ацетону і розпочати відлік часу у колбі № 2 (термостат) через 10 (або 15) хвилин після початку досліду з колбою № 1 (кімнатна температура).

### **Обробка результатів експерименту**

1. Обчислюють вихідні (початкові) концентрації ацетону і соляної кислоти, враховуючи розведення.

2. Будується графік у координатах  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}, \tau$  для обох температур і екстраполюють отриману графічну залежність до  $\tau = 0$ . Довжина відрізка, що відтинає екстрапольована лінія на осі ординат, дорівнює  $V_0$ , тобто об'єму 0,01 н. розчину тіосульфату натрію, який був би витрачений на титрування проби в момент часу  $\tau = 0$  (величину  $V_0$  експериментально визначити не вдається, бо з моменту введення ацетону у реакційну суміш до моменту аналізу першої проби проходить певний час).

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

$$x = \frac{V_0 - V_\tau}{V_{\text{проби}}} \cdot \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2}, \quad (2.11)$$

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

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

4. Значення констант швидкості обчислюють за рівнянням (2.9). Обчислюють середні арифметичні значення констант швидкості для кожної температури. Результати обчислень заносять до табл. 2.1.

5. За середніми значеннями констант при двох температурах обчислюють енергію активації досліджуваної реакції за рівнянням Ареніуса (1.15) і температурний коефіцієнт Вант-Гоффа за формулою

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^n, \quad (2.12)$$

де  $\gamma$  – температурний коефіцієнт;

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

Формулюють висновок щодо можливості застосування правила Вант-Гоффа для даної реакції.

### **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?

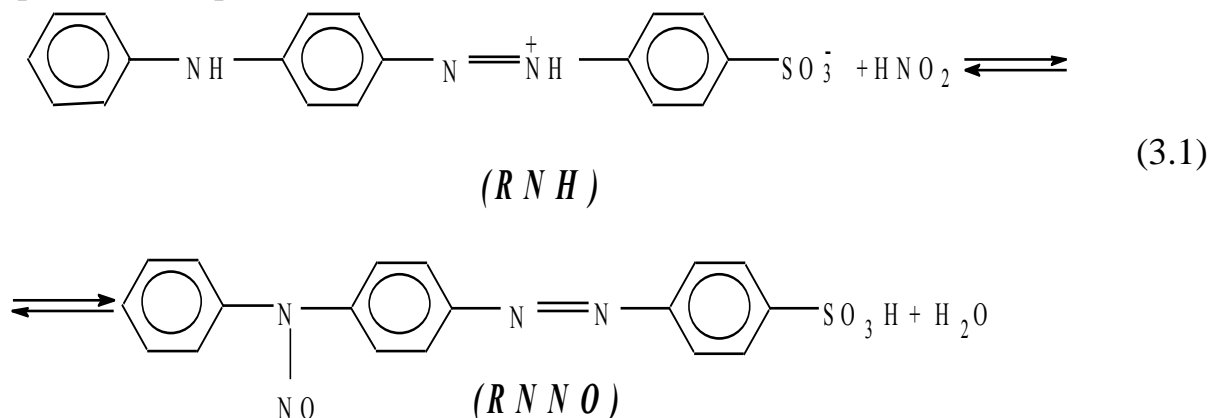
10. Сформулюйте правило Вант-Гоффа.

### Лабораторна робота № 3

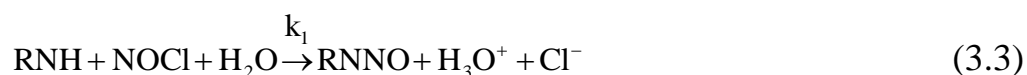
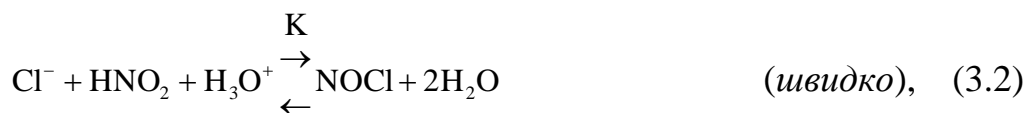
#### ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ НІТРОЗУВАННЯ ТРОПЕОЛІНУ

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

Тропеолін 00 – натрієва сіль 4-феніламіноазобензол-4-сульфо кислоти – кислотнo-основний індикатор. Кислі розчини ( $\text{pH} < 3$ ) тропеоліну 00 мають червоно-фіолетове забарвлення, обумовлене існуванням його у вигляді амфіїону. Реакція нітрузування 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 нітрузуючий агент – активну проміжну сполуку. Механізм їх взаємодії такий:



Якщо врахувати, що в початковий момент реакція практично необоротна, швидкість каталітичної реакції  $\omega_k$  утворення нітрозотропеоліну (RNN O) буде:

$$\omega_k = \frac{d[\text{RNN O}]}{d\tau} = k_1 [\text{RNH}][\text{NOCl}][\text{H}_2\text{O}], \tag{3.4}$$

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.

Беручи до уваги оборотну хімічну реакцію

$$\text{RNH}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_d} \text{RNH} + \text{H}_3\text{O}^+,$$

де  $K_d$  – константа дисоціації протонованої 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 00 у присутності  $\text{Cl}^-$ -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. вище "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 або 100 мл – 6 шт.
  7. Піпетки 10 мл – 2 шт.
  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. Посудина для зливання відпрацьованих розчинів.

### **Реактиви:**

1. Розчин  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> тропеоліну у 0,4 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Розчин Тр № 1).
2. Розчин  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> тропеоліну у 0,4 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з 0,6 моль/дм<sup>3</sup> хлориду натрію (Розчин Тр № 2).
3. Кислота сірчана, 0,4 н. розчин.
4. Розчин нітриту натрію  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.
5. Розчин нітриту натрію  $6 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

### **Послідовність виконання роботи**

1. Перед виконанням експерименту необхідно ознайомитись з інструкцією по вимірюванню оптичної густини розчинів за допомогою фотоелектроколориметра (інструкція знаходиться на робочому місці). Ввімкнути фотоелектроколориметр (мережний тумблер знаходиться позаду зліва) для прогріву та обов'язково відкрити кришку кюветного відділення.

2. Для того, щоб у подальших кінетичних вимірюваннях визначати 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 від  $5,0 \cdot 10^{-6}$  до  $1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, тому готують п'ять еталонних розчинів 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/дм<sup>3</sup>. Розчини одержують розведенням вихідного  $1,0 \cdot 10^{-5}$  М тропеоліну (Розчин Тр № 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 (в залежності від об'єму виданих вам мірних колб).

Результати розрахунків об'ємів занести до таблиці 3.1 і показати викладачеві. Після перевірки правильності розрахунків приготувати еталонні розчини.

Дані до калібрувального графіка

№ еталон- ного розчин у	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.	$H_2O$	
0	0	0		до мітки	0
1	1			"-	
2	2			"-	
3	3			"-	
4	4			"-	
5	5			"-	

2.2. Оптичну густина еталонних розчинів вимірюють, починаючи з самого розведеного. Рідиною порівняння беруть 0,2 н. розчин  $H_2SO_4$  (№ 0).

Промити одну з кювет розчином 0,2 н.  $H_2SO_4$  та залити цей розчин у цю кювету до мітки. Ретельно протерти торцеві стінки кювети фільтрувальним папером від випадкових слідів бруду та крапель рідини. Кювету брати за бокові стінки, щоб пальці не торкалися торцевих стінок!

Вимірювання оптичної густини проводи відповідно до інструкції, що знаходиться на робочому місці. 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 два досліди з реакційними сумішами № 1 і № 2 (табл. 3.2), які відрізняються вмістом  $NaNO_2$ .

Для проведення експериментів в одну склянку налити за допомогою піпетки 10 мл розчину тропеоліну Тр № 1, у другу – 10 мл розчину нітриту натрію. Злити ці розчини і негайно ввімкнути секундомір (відмітити час початку реакції), ретельно перемішати і перелити реакційну суміш у фотоколориметричну кювету. Виміряти оптичну густина через 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6 і 7 хвилин після зливання розчинів. 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 за методикою, описаною вище у п. 3.

Таблиця 3.2

№ реакційної суміші	Склад вихідних розчинів	
	Розчин тропеоліну	Розчин NaNO <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>
1	Розчин Тр № 1	$3,0 \cdot 10^{-5}$
2	Розчин Тр № 1	$6,0 \cdot 10^{-5}$
3	Розчин Тр № 2	$3,0 \cdot 10^{-5}$
4	Розчин Тр № 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 (позначте, який саме ви використовували!)	
	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		5		5		5
30						
60						
120						
180						
240						
300						
360						
420						

### Обробка результатів експерименту

1. Концентрації тропеоліну в реакційних сумішах для кожного вимірювання знаходять за калібрувальним графіком: кожному значенню D на калібрувальній залежності відповідає значення концентрації  $C_{\text{тр}}$ , яке записують до таблиці 3.3.

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

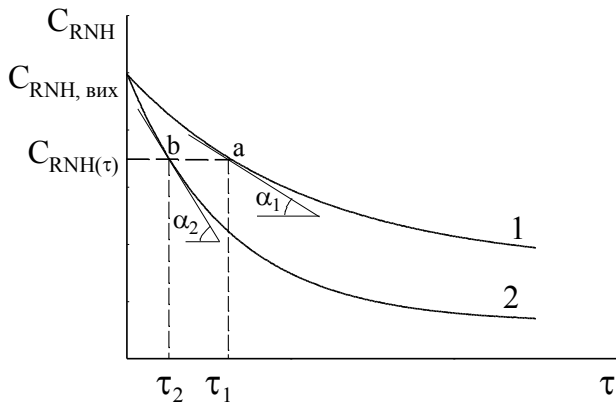


Рис. 3.1. Кінетичні криві  $C_{\text{тр}} = f(\tau)$  при визначенні частинного порядку реакції

(точка b, час  $\tau_2$ ). Проводять дотичні до  $C_{\text{тр}} = f(\tau)$  – кривих у точках a та b в моменти часу  $\tau_1$  та  $\tau_2$  і за тангенсом кутів нахилу знаходять швидкості реакції:

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

2.2. Виведемо формули для обчислення частинного порядку за азотистою кислотою.

Відповідно до закону 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, отримуємо рівняння для розрахунку частинного порядку 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  $\tau_1$  і  $C_{\text{HNO}_2(2)}$  до моменту часу  $\tau_2$  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  $\text{HNO}_2$  (вона дорівнює  $1,5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> (для реакційної суміші 1) та  $3,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> (для реакційної суміші 2));

$C_{\text{HNO}_2,\text{прореаг}}$  – концентрація  $\text{HNO}_2$ , що прореагувала за час  $\tau_1$  або  $\tau_2$ .

З рівняння реакції випливає:

$$C_{\text{HNO}_2,\text{прореаг}} = C_{\text{RNH},\text{прореаг}} \quad (3.13)$$

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

2.1. За даними дослідів будують кінетичні криві  $C_{\text{тр}} = f(\tau)$  для реакційних сумішей № 1 і № 2 (рис. 3.1). Знаходять швидкості реакції  $\omega_1$  і  $\omega_2$  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

За рис. 3.1 знаходимо:

$$C_{\text{RNH, прореаг}} = C_{\text{RNH, вих}} - C_{\text{RNH}(\tau)}, \quad (3.14)$$

де  $C_{\text{RNH, вих}}$  – вихідна (початкова) концентрація тропеоліну ( $5 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>);

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

Отже, порядок розрахунків наступний. За графіком 3.1 знаходимо  $C_{\text{RNH}(\tau)}$  і обчислюємо за формулою (3.14) значення  $C_{\text{RNH, прореаг}}$  (для обох кривих). Користуючись послідовно формулами (3.13) і (3.12), знаходимо  $C_{\text{HNO}_2(1)}$  і  $C_{\text{HNO}_2(2)}$ . За допомогою рівняння (3.11), обчислюємо частинний порядок реакції за азотистою кислотою.

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.

За кінетичними кривими 1 та 3 (або 2 та 4) визначають швидкість реакцій без каталізатора ( $\omega_1 = \text{tg}\alpha$ ) та з каталізатором ( $\omega_k = \text{tg}\beta$ ) при сталій концентрації тропеоліну (аналогічно до п. 2.1). За рівняннями (3.8) і (3.10) обчислюють константи швидкості реакції у присутності каталізатора

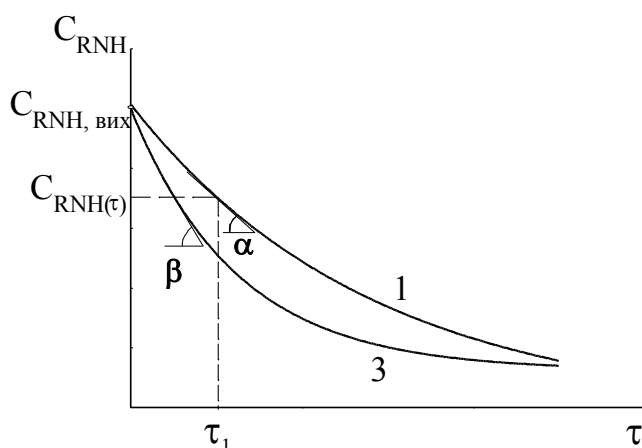


Рис. 3.2. Кінетичні криві  $C_{\text{тр}} = f(\tau)$  при визначенні каталітичної константи

$$k = \frac{\omega_k}{[\text{RNH}_2^+][\text{HNO}_2]} \text{ і некаталітичної реакції } k_0 = \frac{\omega_1}{C_{\text{RNH}} \cdot C_{\text{HNO}_2(1)}^n} \text{ Концентрацію}$$

тропеоліну у дослідну мить часу знаходять за графіком, концентрацію азотистої кислоти – так, як описано у п. 2.2. Використовуючи співвідношення  $k = k_0 + k_{\text{Cl}^-} C_{\text{Cl}^-}$ , обчислюють каталітичну константу  $k_{\text{Cl}^-}$  (при цьому концентрацію хлорид-іонів  $C_{\text{Cl}^-}$  підставляють у рівняння з урахуванням розбавлення розчину).

### Контрольні питання

1. Яким методом вивчають кінетику реакції нітрозування тропеоліну?
2. Що таке "оптична густина" розчину? Як вона пов'язана з концентрацією розчиненої речовини?
3. Що таке кінетична крива? Як визначити швидкість реакції за

кінетичною кривою?

4. Що таке каталіз? Види каталізу.

5. Якими особливостями характеризується каталітична реакція?

6. У чому полягають причини зростання швидкості реакції при введенні каталізатора?

7. Чи зміниться швидкість реакції нітрузування тропеоліну при збільшенні концентрації NaCl?

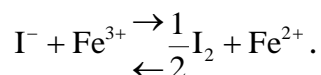
8. Що таке "каталітична константа" швидкості реакції? Як її визначають у даній роботі?

9. Яким методом визначають частинний порядок реакції за азотистою кислотою?

#### **Лабораторна робота № 4** **ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЇ ОКИСЛЕННЯ ЙОДИД-ІОНІВ ІОНАМИ ФЕРУМУ(III)**

*Мета роботи: визначити частинні й загальний порядки реакції окислення йодид іонів іонами феруму(III).*

Реакція окислення йодид-іонів іонами феруму(III) протікає за загальним рівнянням:



Для визначення *частинних порядків* реакції використовують метод початкових швидкостей, який є модифікацією диференційного методу Вант-Гоффа. Початкова швидкість реакції  $\omega_0$  описується рівнянням закону діючих мас:

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

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

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

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

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

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

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

Аналогічно, якщо у двох дослідах початкові концентрації йодид-іонів дорівнюють  $C_{01, I^-}$  і  $C_{02, I^-}$ , а концентрації іонів феруму(III) однакові, то можна

вивести рівняння:

$$n_2 = \frac{\ln \frac{\omega_{01}}{\omega_{02}}}{\ln \frac{C_{01,\Gamma}}{C_{02,\Gamma}}}. \quad (4.4)$$

У випадку, коли проводять більше двох дослідів з різними початковими концентраціями реагентів, для обчислення  $n_1$  та  $n_2$  не користуються формулами (4.3) та (4.4), а будують пряму лінію у координатах  $\ln \omega_{0,i}$ ,  $\ln C_{0,i}$ , тангенс кута нахилу якої і дорівнює  $n_i$ .

Загальний порядок реакції можна визначити за даними одного кінетичного дослідів за умови стехіометричного співвідношення реагентів. Для досліджуваної реакції, якщо  $C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\Gamma} = C$ , отримаємо:

$$\omega = k \cdot C^n, \quad (4.5)$$

де  $n = n_{\text{Fe}^{3+}} + n_{\Gamma}$  – загальний порядок реакції.

Тоді величину загального порядку реакції можна визначити за тангенсом кута нахилу логарифмічної залежності:

$$\ln \omega_{\tau} = \ln k + n \ln C_{\tau}. \quad (4.6)$$

Кінетику реакції досліджують методом внутрішнього титрування (тобто титрують не відібрану пробу реакційної суміші, а всю реакційну суміш).

#### **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.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  і для води).
3. Піпетки на 10 мл із поділками – 2 шт. (для розчинів 0,1 М  $\text{FeCl}_3$  та 0,1 М  $\text{HCl}$ ).
4. Мірний циліндр на 20-25 мл (для розчинів  $\text{KI}$  та  $\text{FeCl}_3$ ).
5. Лійки для бюретонок – 3 шт.
6. Секундомір.

#### **Реактиви:**

1. Розчин  $\text{FeCl}_3$ , 0,1 М.
2. Розчин  $\text{HCl}$ , 0,1 М.
3. Розчин  $\text{KCl}$ , 0,1 М.
4. Розчин  $\text{KI}$ , 0,1 М.
5. Розчин  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,01 н.
6. Розчин крохмалю, 1%-ний.

#### **Послідовність виконання експерименту**

##### **А. Визначення частинних порядків реакції**

Для визначення частинного порядку за іонами  $\text{Fe}^{3+}$  готують чотири

реакційні суміші з різним вмістом  $\text{FeCl}_3$  і однаковою концентрацією  $\text{KI}$ . У чотири сухі колби вливають розчини  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$ <sup>5</sup> та дистильовану воду у наступних співвідношеннях (табл. 4.1).

Воду й розчини  $\text{KCl}$ ,  $\text{HCl}$  відміряють за допомогою бюреток або піпеток, а розчини  $\text{FeCl}_3$  – піпеткою.

Таблиця 4.1

Об'єми вихідних розчинів для приготування реакційних сумішей

Розчини, мл	Номери реакційних сумішей			
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0,1 М $\text{FeCl}_3$	2	4	6	8
0,1 М $\text{HCl}$	10	10	10	10
0,1 М $\text{KCl}$	38	26	14	2
$\text{H}_2\text{O}$ (дистильована)	30	40	50	60

У колбу з сумішшю *1* додають 5-6 крапель 1%-ного розчину крохмалю та 20 мл 0,1 М  $\text{KI}$ . Момент вливання розчину  $\text{KI}$  у колбу вважають початком реакції (*вмикають секундомір*). Реакційну суміш перемішують. Йод, який виділяється у результаті реакції, забарвлює розчин у синій колір. Через 10-15 с (приблизно) реакційну суміш (*увесь об'єм*) швидко титрують 0,01 н. розчином тіосульфату натрію до зникнення синього забарвлення і додають ще ~1-2 надлишкового титранту (тобто трохи перетитровують). Через декілька секунд синє забарвлення йодкрохмального комплексу з'являється знову. Час повторної появи забарвлення<sup>6</sup> та загальний об'єм тіосульфату натрію, що витрачений 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)<sup>7</sup> після повторної появи забарвлення. Кожного разу фіксують час появи забарвлення (від початку досліду) і відповідний йому об'єм розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Аналогічні досліди виконують із розчинами *2, 3, 4*.

Для визначення частинного порядку реакції за іонами  $\Gamma$  виконують досліди із сумішами *5, 6, 7, 8* (табл. 4.2.). При їх приготуванні для додавання розчину  $\text{KI}$  слід користуватися піпеткою.

<sup>5</sup>  $\text{HCl}$  і  $\text{KCl}$  вводять у реакційну суміш для підтримання сталої іонної сили і пригнічення гідролізу  $\text{FeCl}_3$ .

<sup>6</sup> **СЕКUNДОМІР ПРОТЯГОМ УСЬОГО ДОСЛІДУ НЕ ВИМИКАТИ!**

<sup>7</sup> Розчин при цьому повинен знебарвитись.



Таблиця 4.2

Об'єми вихідних розчинів для приготування реакційних сумішей

Розчини, мл	Номери реакційних сумішей			
	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
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 <sub>2</sub> O (дистильована)	30	30	30	30

При виконанні дослідів із сумішами **5, 6, 7 і 8** додають 5-6 крапель 1%-ного розчину крохмалю й 20 мл 0,1 М FeCl<sub>3</sub>. Момент вливання розчину KI у колбу вважають початком реакції (*вмикають секундомір*). Методика виконання титрувань не відрізняється від застосованої раніше при виконанні дослідів із сумішами **1-4**, тільки перехід забарвлення буде здійснюватися від жовтуватого до зеленого (брудно-зеленого).

Результати титрування сумішей **5-8** також занести до табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Результати титрування реакційних сумішей

Номер реакційної суміші	Час появи забарвлення $\tau$ , с	Загальний об'єм 0,01 н. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> до моменту $\tau$ , V, мл	Загальний об'єм розчину, що титрується, V <sub>р.с.</sub> , мл	C <sub>I<sub>2</sub></sub> , моль/дм <sup>3</sup>
<b>1</b>	...	...		
	...	...		
	...	...		
	...	...		
	...	...		
	...	...		
<b>2</b>	...	...		
	...	...		

### **Б. Визначення загального порядку реакції**

Готується одна з двох реакційних сумішей, склад яких вказаний у табл. 4.4 (за вказівкою викладача).

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

Розчини, мл	Номери реакційних сумішей	
	<b>9</b>	<b>10</b>
0,1 М FeCl <sub>3</sub>	6	8
0,1 М HCl	10	10
0,1 М KCl	48	44
H <sub>2</sub> O (дистильована)	30	30
0,1 М KI	6	8

Для додавання розчинів FeCl<sub>3</sub> і KI слід використовувати піпетку. Перед вливанням розчину KI додають 5-6 крапель 1%-ного розчину крохмалю. Момент вливання 0,1 М розчину йодиду калію у реакційну суміш вважають за початок реакції (включають секундомір) і здійснюють експеримент, як це описано вище у підрозділі "А. Визначення частинних порядків реакції". Виконують 8-10 титрувань. Фіксують час переходу забарвлення від жовтуватого до синього. Результати також записують у табл. 4.3.

#### **Обробка результатів експерименту**

За результатами титрувань обчислюють концентрацію продукту реакції – йоду для кожного моменту часу  $\tau$ :

$$C_{I_2} = \frac{0,01 \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{2 \cdot V_{p.c.}} \quad (4.7)$$

Необхідно враховувати, що загальний об'єм реакційної суміші  $V_{p.c.}$  зростає за рахунок тіосульфату натрію, що додається при титруванні. У момент часу  $\tau = 0$  загальний об'єм дорівнює 100 мл (якщо знехтувати об'ємом за рахунок додавання кількох крапель розчину крохмалю). Отже, у кожний момент часу після початку реакції загальний об'єм реакційної суміші  $V_{p.c.}$  дорівнює  $(100 + V_{Na_2S_2O_3})$  мл. Результати розрахунків записують до табл. 4.3.

Для визначення частинних порядків за одержаними даними будують кінетичні криві  $C_{I_2} = f(\tau)$  (рис. 4.1) і визначають початкові швидкості реакції при різних вихідних концентраціях FeCl<sub>3</sub> (досліди **1, 2, 3 і 4**) або KI (досліди **5, 6, 7 і 8**). Для зручності будують два окремих графіка – для дослідів **1, 2, 3 і 4** та для дослідів **5, 6, 7 і 8**.

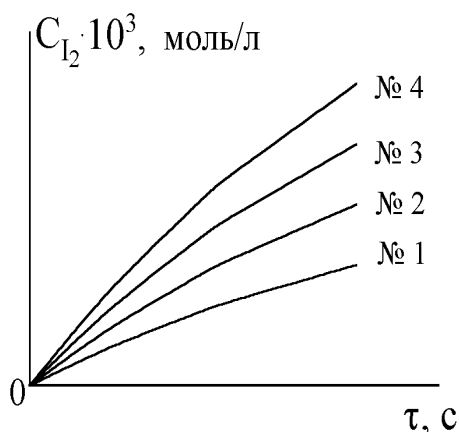


Рис. 4.1. Кінетичні криві  $C_{I_2} = f(\tau)$

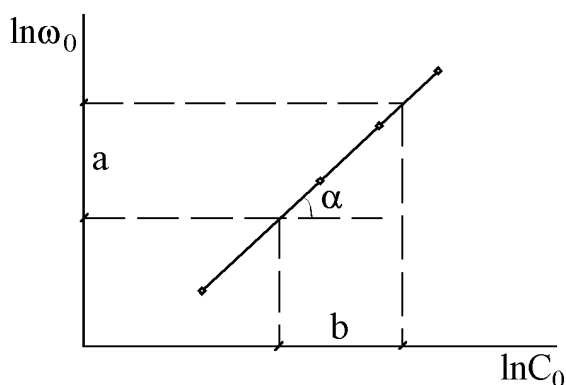


Рис. 4.2. Залежність  $\ln \omega_0 = f(\ln C_0)$

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

$$\omega_0 = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \frac{C_\tau - C_0}{\tau - 0}, \quad (4.8)$$

де  $C_0$  – вихідна концентрація реагенту;

$C_\tau$  – концентрація в обрану мить часу  $\tau$  (найчастіше – перша чи друга хвилина реакції, студентами пропонується самостійно на свій розсуд обрати цю величину).

Частинний порядок реакції визначають графічним методом за тангенсом кута нахилу прямої в координатах  $\ln \omega_0$ ,  $\ln C_0$  (рис. 4.2):

$$n_i = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta \ln \omega_0}{\Delta \ln C_{0,i}} = \frac{a}{b}. \quad (4.9)$$

Для побудови цих графіків слід розрахувати початкові концентрації реагентів  $C_0$ .

Початкову концентрацію іонів  $Fe^{3+}$  (для дослідів 1, 2, 3 і 4) обчислюють за рівнянням:

$$C_{0, Fe^{3+}} = \frac{0,1 \cdot V_{FeCl_3}}{100}, \quad (4.10)$$

де  $V_{FeCl_3}$  – об'єм 0,1 М розчину  $FeCl_3$ , узятого для приготування даної суміші (див. табл. 4.1).

Аналогічно, початкову концентрацію іонів  $I^-$  (для дослідів 5, 6, 7 і 8) обчислюють за рівнянням:

$$C_{0, I^-} = \frac{0,1 \cdot V_{KI}}{100}, \quad (4.11)$$

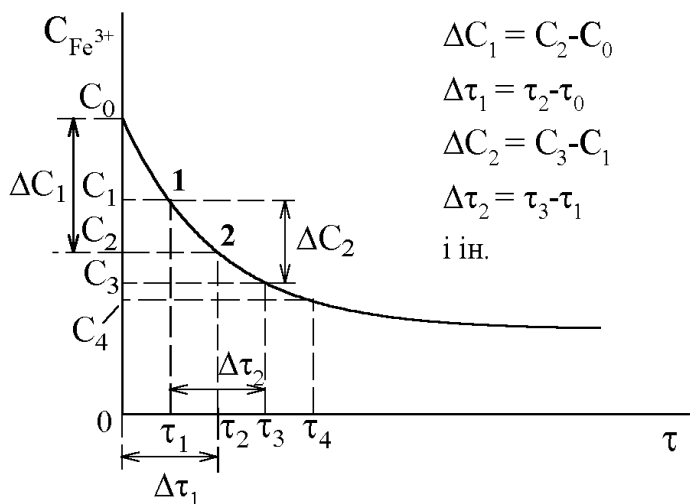
де  $V_{KI}$  – об'єм 0,1 М розчину  $KI$ , узятого для приготування даної суміші (див. табл. 4.2).

Результати обчислення  $\omega$ ,  $C_0$ ,  $\ln \omega_0$ ,  $\ln C_0$ ,  $n$  оформити у вигляді таблиці 4.5.

## Результати обчислень при визначенні частинного порядку реакції

Номер розчину	$C_{0, Fe^{3+}}$ або $C_{0, \Gamma}$	$\omega_0$	$\ln C_0$	$\ln \omega_0$	$n_{Fe^{3+} (\Gamma)}$
1					$n_{Fe^{3+}} = \dots$
2					
3					
4					
5					$n_{\Gamma} = \dots$
6					
7					
8					

Загальний порядок реакції може бути обчислений за кінетичною кривою  $C_{Fe^{3+}}, \tau$  (рис. 4.3). Цю криву будують за експериментальними даними, отриманими у досліді **9** (або **10**).

Рис. 4.3. Кінетична крива  $C_{Fe^{3+}} = f(\tau)$ 

Щоб обчислити концентрації іонів  $Fe^{3+}$  у дану мить часу треба від їх вихідної концентрації у реакційній суміші відняти концентрацію феруму(III), що прореагував до даного моменту часу:

$$C_{Fe^{3+}} = C_{0, Fe^{3+}} - \Delta C_X, \quad (4.12)$$

де  $\Delta C_X$  – зменшення концентрації  $Fe^{3+}$  на моменту часу  $\tau$ .

У відповідності до рівняння реакції  $\Delta C_X = 2C_{I_2}$ .

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:

$$\omega_1 = -\frac{\Delta C_1}{\Delta \tau_1}; \omega_2 = -\frac{\Delta C_2}{\Delta \tau_2}; \text{ і ін.}, \quad (4.13)$$

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. 4.3).

Виконують 7-8 розрахунків, результати записують у таблицю 4.6. Будують графік залежності  $\ln\omega_\tau$ ,  $\ln C_\tau$  відповідно до формули (4.6); за тангенсом кута нахилу отриманої прямої знаходять загальний порядок реакції.

Таблиця 4.6

Результати обчислень при визначенні загального порядку реакції

Номер розчину	$C_\tau$	$\omega_\tau$	$\ln C_\tau$	$\ln \omega_\tau$	n
<b>9 (або 10)</b>					

### **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 диференційним 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 феруму(III)? Аргументуйте відповідь.
9. Як можна було б обчислити константу швидкості реакції за експериментальними даними, отриманими у лабораторній роботі?

### **Лабораторна робота № 5**

#### **ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДУ КАРБАМІДУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ**

*Мета роботи: ознайомитись із кондуктометричним методом дослідження кінетики реакції; визначити константу швидкості реакції розкладу карбаміду.*

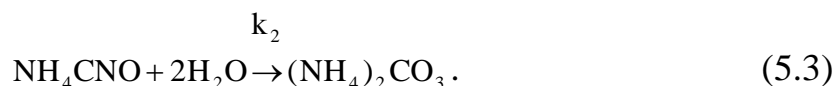
Реакція гідролізу карбаміду описується сумарним рівнянням:



Ця реакція є складною і протікає дві стадії. Спочатку карбамід ізомеризується у ціанат амонію:



а потім відбувається практично необоротний гідроліз з утворенням карбонату амонію:



Ця стадія протікає повільно і визначає загальну швидкість реакції:

$$\omega_{\text{реакції}} = \omega_2 = k_2 [\text{NH}_4\text{CNO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n. \quad (5.4)$$

Перша стадія описується константою рівноваги:

$$K_C = \frac{[\text{NH}_4\text{CNO}]}{[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}, \quad (5.5)$$

$$\text{звідки: } [\text{NH}_4\text{CNO}] = K_C \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2]. \quad (5.6)$$

$$\text{Тоді } \omega = k_2 \cdot K_C \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n. \quad (5.7)$$

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:

$$\omega = k_{\text{еф}} \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2]. \quad (5.8)$$

Накопичення карбонату амонію, що відбувається при зростанні ступеня 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.

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  $\chi_\tau$  і  $\chi_0$  – питомі електропровідності розчину в момент часу  $\tau$  і  $\tau = 0$ , відповідно. Коли реакція закінчиться, збільшення електропровідності буде пропорційне вихідній концентрації карбаміду:  $C_0 = \text{const}(\chi_\infty - \chi_0)$ , де  $\chi_\infty$  – 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  $\chi_0$  експериментально визначити важко, оскільки між початком реакції та моментом першого вимірювання завжди буде певний інтервал часу. Але, переписавши рівняння (5.9) у вигляді:

$$\ln(\chi_{\infty} - \chi_{\tau}) = \ln(\chi_{\infty} - \chi_0) - k\tau, \quad (5.10)$$

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

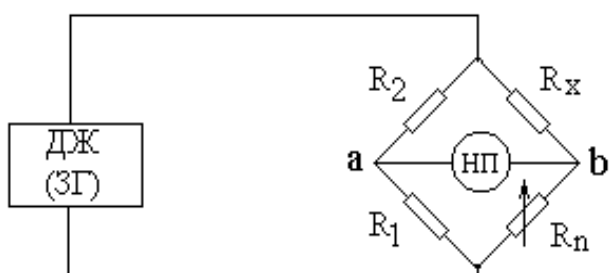
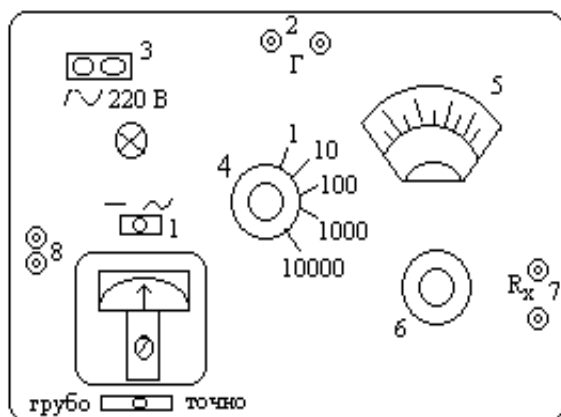


Рис. 5.1. Схема для вимірювання опору розчинів

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 змінного 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.



- 1 – перемикач живлення;
- 2 – клеми підключення осцилографу;
- 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

Рис. 5.2. Передня панель реохордного мосту

### **Необхідне обладнання і реактиви:**

1. Устаткування для вимірювання електропровідності розчинів електролітів (звуковий генератор, осцилограф, реохордний міст).
2. Термостат (температура 50-70 °С).
3. Посудина для вимірювання електропровідності з платиновими електродами.
4. Годинник.
5. Колба мірна об'ємом 50 або 25 мл.
6. Важки і ваги.
7. Піпетка або мірний циліндр на 25 мл.
8. Колба для води об'ємом 100 мл.
9. Розчин КСl, 0,02 М.
10. Розчин повністю гідролізованого карбаміду.
11. Карбамід гранульований (кристалічний).

### **Послідовність виконання експерименту**

1. У термостат, налаштований попередньо на певну температуру (50-70 °С), вміщують на 15-20 хвилин колбу із  $\approx 100$  мл дистильованої води.

2. Складають схему для вимірювання опору розчинів. Генератор і осцилограф вмикають у мережу  $\sim 220$  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. Для визначення сталої посудини вимірюють опір розчину з відомою електропровідністю. У даній роботі використовують 0,02 М розчин КСl, величина питомої електропровідності якого для різних температур наведена у довідниках.

У посудину для вимірювання електропровідності наливають 25 мл 0,02 М розчину КСl, 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 сигнал змінного струму – 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 КСl виливають і посудину ретельно промивають дистильованою водою.

4. Зважують на вагах 3 г (*або 6 г*) карбаміду.

5. Коли колба з водою у термостаті нагріється до заданої температури, наважку карбаміду розчиняють у мірній колбі на 25 мл (*або 50 мл*), користуючись підігрітою дистильованою водою. Час розчинення слід зафіксувати як момент початку реакції. Потім 25 мл приготованого розчину заливають у посудину для вимірювання електропровідності й негайно вміщують її в термостат. Перше вимірювання опору розчину виконують



через 15 хв (або за вказівкою викладача – через 10 хв) від моменту початку реакції. Далі вимірюють опір розчину через кожні 15 хв (або 10 хв) протягом 1,5-2 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 25 мл розчину повністю гідролізованого карбаміду досліджуваної концентрації (цей розчин заздалегідь приготований лаборантами шляхом багатогодинної витримки його при 60-80°C). Посудину вміщують у термостат і через 5-10 хв, необхідних для прогріву розчину, вимірюють  $R_{\infty}$ , що відповідає  $\tau \rightarrow \infty$ . Результат вимірювання заносять у таблицю 5.1.

Таблиця 5.1

Кімнатна температура \_\_\_\_\_; опір 0,02 М розчину КСІ \_\_\_\_\_ Ом  
Температура досліду (у термостаті) \_\_\_\_\_

Час від початку реакції $\tau$ , хв	Опір розчину $R$ , Ом	$\chi_{\tau}$ , Ом <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup>	$\chi_{\infty}$ , Ом <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup>	$(\chi_{\infty}-\chi_{\tau})$ , Ом <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup>	$\ln(\chi_{\infty}-\chi_{\tau})$	$k$ , хв <sup>-1</sup>
15						
30						
45						
60						
75						
90						
105						
120						
$\infty$						

### Обробка результатів експерименту

1. Обчислюють значення сталої посудини для вимірювання електропровідності. Ця величина залежить від геометричних розмірів посудини та електродів і пов'язана з питомою електропровідністю співвідношенням:

$$\chi = \frac{K}{R}, \quad (5.11)$$

де  $\chi$  – питома електропровідність, Ом<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup>;

$K$  – стала посудини, м<sup>-1</sup>;

$R$  – опір розчину, Ом.

У даній роботі використовують 0,02 М розчин КСІ, для якого величина питомої електропровідності наведена у довідниках (див. табл. 5.2).

Таблиця 5.2

Питома електрична провідність 0,02 н. розчину KCl в інтервалі 0 - 30°C

Температура, °C	0	5	10	15	20	25	30
$\chi$ , Ом <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup>	0,1521	0,1752	0,1994	0,2243	0,2501	0,2765	0,3036

У формулу (5.11) підставляють значення опору розчину KCl, виміряного за кімнатної температури, і відповідне довідникове значення питомої електропровідності. Обчислюють сталу посудини.

2. Електропровідність розчинів  $\chi_\tau$  у кожному відповідну мить дослідження розраховують за формулою (5.11). Величину  $\chi_\infty$  також розраховують за формулою (5.11), в яку підставляють значення опору розчину повністю гідролізованого карбаміду при температурі досліді ( $R_\infty$ ).

3. Визначають константу швидкості реакції графічним методом. Для цього розраховують для кожного вимірювання значення  $(\chi_\infty - \chi_\tau)$  і  $\ln(\chi_\infty - \chi_\tau)$ ; креслять графік у координатах  $\ln(\chi_\infty - \chi_\tau) = f(\tau)$ , визначають тангенс кута нахилу отриманої прямої, який і дорівнює константі швидкості реакції (див. рівняння (5.10)). Всі розраховані величини заносять до табл. 5.1.

### **Контрольні питання**

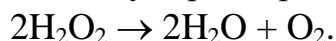
1. До якого типу за кінетичною класифікацією хімічних реакцій слід віднести реакцію гідролізу карбаміду?
2. Назвіть причини невідповідності молекулярності та порядку реакції. Чому реакція гідролізу карбаміду є реакцією першого порядку?
3. Яким чином за експериментальними даними можна встановити, що реакція 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 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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:

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

Для оцінювання ефективності каталізаторів зіставляють константи швидкостей реакцій на різних каталізаторах, що наведені на одиницю площі істинної поверхні (або маси) каталізатора.

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

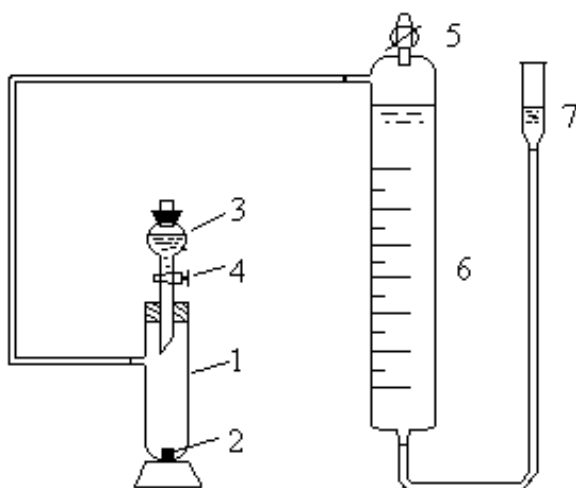


Рис. 6.1. Схема волюмометричної установки для вивчення кінетики реакції розкладу пероксиду гідрогену

**Необхідне обладнання:**

1. Колба на 100-250 мл для приготування робочого розчину.
2. Колба на 100 мл для титрування.

3. Піпетка на 2 мл для відбору проб розчинів  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
4. Піпетка на 20 або 25 мл.
5. Циліндр мірний об'ємом 100 мл.
6. Циліндр мірний об'ємом 25 мл (для розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
7. Бюретка на 25 мл.
8. Лійка до бюретки.
9. Секундомір.
10. Мішалка.
11. Установка волюмометрична.
12. Важки.

**Реактиви:**

1. Розчин  $\text{H}_2\text{O}_2 \approx 2$  н.
2. Розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4 \approx 1$  М.
3. Розчин  $\text{KMnO}_4$  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 шляхом розведення вихідного розчину.

Для визначення концентрації вихідного розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  піпеткою відбирають його пробу об'ємом 1 мл, переносять у колбу для титрування, додають 20 мл 2 н. розчину сірчаної кислоти і титрують 0,1 н. розчином калій перманганату до блідо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом  $\approx 30$  с. За результатами титрування розраховують концентрацію пероксиду гідрогену (у моль-еквівалентах на  $\text{дм}^3$ ):

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

де  $N_{\text{KMnO}_4}$  – нормальність розчину  $\text{KMnO}_4$  (0,1 н.);

$V_{\text{KMnO}_4}$  – об'єм розчину  $\text{KMnO}_4$ , мл, що пішов на титрування;

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

2. Шляхом розведення вихідного розчину водою готують 80-100 мл 0,7÷0,9 н. робочого розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  (об'єм і концентрацію задає викладач). Точну концентрацію отриманого розчину визначають титруванням його проб об'ємом 2 мл (методика титрування описана вище у п. 1; проводять два-три титрування). Записують у звіт результати всіх титрувань і відповідні розрахунки концентрації.

3. Підготувати установку до роботи. Для цього у реакційну посудину 1 (див. рис. 6.1) вміщують наважку певного каталізатора (за завданням викладача) і 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  (об'єм задає викладач). Закривши лійку корком, перевіряють систему на герметичність. Для цього, відкривши кран

5, сполучають систему з атмосферою, піднімають зрівнювальну 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. 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 зрівнювальній склянці 7. Коли об'єм кисню, який виділився, складе приблизно дві третини загального об'єму бюретки (приблизно 70 мл), вмикають 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.

Каталізатори 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): заповнюють перші дві колонки (час від початку досліду,  $\tau$ , та об'єм виділеного кисню,  $V_\tau$ ).

5. Записують атмосферний тиск за барометром (знаходиться у препаратурській лабораторії) та температуру, при якій виконується дослід

Таблиця 6.1

Рекомендовані кількості каталізаторів та інтервали часу між вимірюваннями

Каталізатор	$m_{\text{Кат}}, \text{Г}$	Інтервал часу*
$MnO_2$	0,05	15-20 с
$PbO_2$	0,1	20-30 с
$Co_3O_4$	0,5	0,5-1,0 хв
Вугілля активоване	1,0	1-3 хв
Платина	—	1-3 хв

\* 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 дослідів, $\tau$ , хв	$V_{\tau}$ , $cm^3$	$V_{O_2, \tau}$ , $cm^3$	$V_{\infty} - V_{O_2, \tau}$ , $cm^3$	k
0	0	0		
...				

**Обробка результатів експерименту**

1. За середнім результатом двох-трьох титрувань проб робочого розчину обчислюють кількість  $H_2O_2$  у реакційному об'ємі розчину (у молях):

$$n_{H_2O_2} = \frac{N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4}}{2 \cdot V_{H_2O_2, \text{вих}}} \cdot \frac{V_P}{1000}, \quad (6.3)$$

де  $V_{H_2O_2}$  – об'єм проби розчину, мл, взятий для титрування (2 мл); $V_P$  – реакційний об'єм робочого розчину (20-25 мл – за завданням викладача).

2. Розраховують  $V_{\infty}$  – об'єм кисню, що може виділитись при повному розкладі взятої кількості пероксиду гідрогену. Виведемо формулу для обчислення  $V_{\infty}$ . За рівнянням реакції при розкладі двох молей  $H_2O_2$  виділяється один моль кисню, тому:

$$V_{\infty} = \frac{n_{H_2O_2}}{2} \cdot \frac{RT}{P_{O_2}}, \quad (6.4)$$

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:

$$P_{O_2} = P - P_{H_2O}, \quad (6.5)$$

де  $P_{O_2}$  – тиск кисню, Па; $P$  – атмосферний тиск, Па; $P_{H_2O}$  – тиск насиченої водяної пари за температури дослідів, Па.Слід врахувати, що об'єм газу, що виділяється, вимірюють у  $cm^3$ , Отже отримуємо кінцеву формулу для обчислення:

$$V_{\infty} = \frac{n_{H_2O_2}}{2} \cdot \frac{RT}{(P - P_{H_2O})} \cdot 10^6. \quad (6.6)$$

Тиск насиченої водяної пари за температури досліду ( $P_{H_2O}$ ) визначають за допомогою довідника. Можна скористатися наведеним нижче фрагментом довідникової таблиці:

Таблиця 6.3

Тиск насиченої водяної пари при різних температурах

t, °C	$P_{H_2O}$ , Па
5,0	872,33
10,0	1227,8
15,0	1704,9
20,0	2337,8
25,0	3167,2
30,0	4245,2
35,0	5622,9

3. Обчислюють  $V_{O_2,\tau}$  – об'єм кисню, розрахований з поправкою на тиск водяної пари, за формулою

$$V_{O_2,\tau} = V_{\tau} \cdot \frac{P - P_{H_2O}}{101325}. \quad (6.7)$$

Також, для кожного моменту часу розраховують значення різниці ( $V_{\infty} - V_{O_2,\tau}$ ),  $cm^3$  і заповнюють відповідні колонки у табл. 6.2.

4. Розраховують величину константи швидкості. Для цього слід врахувати, що величина  $V_{\infty}$  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  $\tau$ . Тоді у випадку першого порядку реакції використовують формулу

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

Обчислені за формулою (6.8) значення констант швидкості заносять до табл. 6.2 та знаходять *середнє арифметичне* значення  $k$ .

5. Порядок реакції перевіряють, побудувавши графік залежності  $\ln(V_{\infty} - V_{O_2,\tau}) = f(\tau)$ . Прямолінійний вигляд цієї залежності доводить перший порядок реакції.

6. Період напівперетворення  $\tau_{1/2}$  знаходять за експериментальними даними, побудувавши графік залежності  $V_{O_2,\tau} = f(\tau)$  (рис. 6.2). За знайденим значенням  $\tau_{1/2}$  обчислюють константу швидкості:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}. \quad (6.9)$$

Порівнюють це значення із середньою величиною константи, розрахованої за кінетичним рівнянням реакції (6.8).

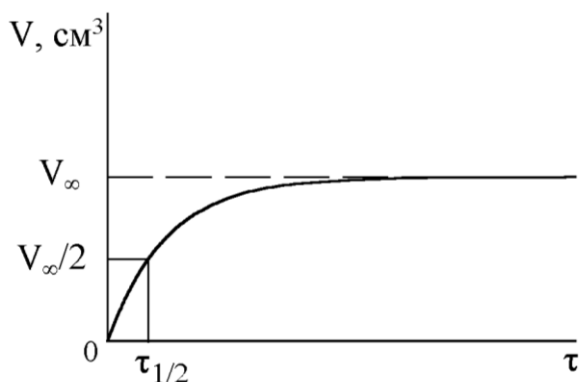


Рис. 6.2. Визначення  $\tau_{1/2}$  з графіка залежності  $V_{O_2, \tau} = f(\tau)$

7. Для порівняння каталітичної активності різних каталізаторів знаходять  $k_{ict}$  – "істинну" константу швидкості, що розрахована на одиницю площі поверхні або на одиницю маси каталізатора ( $k_{ict} = k_{сер}/S_{кат}$  або  $k_{ict} = k_{сер}/m_{кат}$ ). Результати лабораторної роботи оформити у вигляді таблиці (табл. 6.4).

Таблиця 6.4

Каталізатор	$k_{сер}$ (розрахована за кінетичним рівнянням)	$k_{граф}$ (розрахована за періодом напівперетворення)	$k_{ict}$
...	...	...	...
...	...	...	...

### 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 лімітувальною 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. Лебідь В.І. Фізична хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 478 с.
2. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: Підручник. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2007. – 496 с.
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1988. – 495 с.
4. Практикум по физической химии / Под ред. И. В. Кудряшова. – М.: Высш. шк., 1986. – 495 с.
5. Практикум по физической химии / Под ред. В. В. Бузанова, Н.К. Воробьева. – М.: Химия, 1986. – 352 с.
6. Практикум по физической химии / Под ред. С. В. Горбачева. – М.: Высш. шк., 1974. – 496 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.





