

**КЫРГЫЗСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Ж. БАЛАСАГЫНА**

**КАФЕДРА ЮНЕСКО ФИЗИЧЕСКОЙ
И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

А.А. ЗАРИПОВА

«КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ»

**УЧЕБНО - МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ПРАКТИКУМУ**

БИШКЕК, 2023

УДК 544
ББК 24.54
3-34

Рекомендовано к изданию
Учебно-методическим советом Кыргызского Национального
университета им. Ж. Баласагына

Зарипова, А.А.
3-34 Кинетика и катализ.: учебно – метод. указания к практикуму. –
Б.:2023, -48 с.

ISBN 978-9967-32-496-1

В учебно-методическом пособии предложены программа вопросов, методические указания к выполнению лабораторного практикума по кинетике и катализу и задачи для самоконтроля на факультете химии и химической технологии КНУ им. Ж. Баласагына. Каждая лабораторная работа отнесена к соответствующей теме и сопровождается кратким теоретическим пояснением. Описанные в руководстве лабораторно-практические работы неоднократно апробировались в студенческих практикумах Кыргызского Национального университета им. Ж. Баласагына.

Пособие адресовано преимущественно студентам - химикам, но может быть полезным и для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений, а также для работников соответствующих учебных и исследовательских лабораторий.

УДК 544
ББК 24.54
3-34

ISBN 978-9967-32-496-1

© КНУ им. Ж. Баласагына
© ЗАРИПОВА А.А., 2023

Введение

В основу курса положена рабочая программа, в которой предусмотрен лекционный курс, семинарские занятия, лабораторные работы и задачи для самоконтроля. С целью улучшения усвоения материала учащимся каждому разделу предшествуют вопросы устного опроса и краткое теоретическое пояснение к лабораторным работам.

Выполнение лабораторных работ практикума складывается из нескольких стадий:

- Понимание назначения данной работы или данного метода.
- Ознакомление со схемой установки и общим порядком эксперимента, с реально применяемой аппаратурой.
- Выполнение работы.
- Краткая и четкая запись результатов измерений.
- Обработка результатов и составление обобщающих графиков, уравнений и т.д.

Такая организация лабораторных занятий наиболее полно обеспечивает приобретение студентами навыков самостоятельной работы и усвоение лекционного материала.

В конце лабораторных работ имеются контрольные вопросы.

Содержание и количество лабораторных работ, предлагаемых на практических занятиях, определяется преподавателями в соответствии с разделами программы, и направлением научных исследований.

Кинетика и катализ

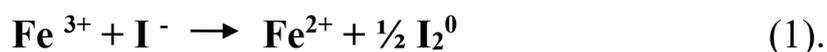
Модуль I. Программа теоретического курса:

- Скорость химической реакции.
- Основной постулат химической кинетики.
- Молекулярность.
- Порядок реакции.
- Методы определения порядка реакции.
- Необратимые реакции I, II, n - порядков.
- Сложные реакции: обратимые, параллельные, последовательные, сопряженные реакции.

Лабораторные работы

I.1. Определение порядка реакции окисления I⁻ ионов ионами Fe³⁺

Цель работы: Установление частных порядков по отношению к I⁻ и Fe³⁺, а также общего порядка реакции:



Теоретическое пояснение:

Для определения частных порядков по отношению к I⁻ и Fe³⁺ используют дифференциальный метод Вант – Гоффа. Допускают, что начальная скорость реакции определяется уравнением:

$$(-dc/d\tau)_{(\tau=0)} = k(C_o)_{\text{Fe}^{3+}}^{n_1} \cdot (C_o)_{\text{I}^{-}}^{n_2} \quad (2)$$

где $(C_o)_{\text{I}^{-}}^{n_2}$ и $(C_o)_{\text{Fe}^{3+}}$ – начальные концентрации I⁻ и Fe³⁺,

n_1 и n_2 – частные порядки.

После логарифмирования (2):

$$\lg(-dc/d\tau)_{(\tau=0)} = \lg k + n_1 \lg (C_o)_{\text{Fe}^{3+}} + n_2 \lg (C_o)_{\text{I}^{-}} \quad (3)$$

Если в серии опытов изменяют начальную концентрацию ионов Fe^{3+} , а начальную концентрацию ионов I^- сохраняют постоянной, то уравнение (3) можно записать в виде:

$$\lg(-dc/d\tau)_{(\tau=0)} = A_2 + n_1 \lg(C_0)_{Fe^{3+}} \quad (4),$$

где $A_2 = \lg k + n_2 \lg(C_0)_{I^-}$ – постоянная величина.

Если же в серии опытов изменяют начальную концентрацию иода, а начальную концентрацию Fe^{3+} сохраняют постоянной, то уравнение (3) можно преобразовать к виду:

$$\lg(-dc/d\tau)_{(\tau=0)} = A_1 + n_2 \lg(C_0)_{I^-} \quad (5),$$

где $A_1 = \lg k + n_1 \lg(C_0)_{Fe^{3+}}$ – постоянная величина.

Уравнения (4) и (5) используются для определения порядков по отношению к Fe^{3+} .

Порядок выполнения работы:

В 4 колбы наливают растворы $FeCl_3$ или $Fe(NO_3)_3$, HCl , KCl и дистиллированную воду в тех соотношениях, которые указаны в таблице 1.

Таблица 1. Соотношения компонентов

Растворы, мл	Колба 1	Колба 2	Колба 3	Колба 4
$FeCl_3$ 1/40 М	10	20	30	40
HCl	10	10	10	10
KCl	40	30	20	10
вода дист.	20	20	20	20

В колбу 1 добавляют несколько капель 1% раствора крахмала, 20 мл 0,025 М KI , раствор энергично перемешивают. Момент вливания раствора KI принимают за начало реакции.

Йод, выделившийся в результате протекания реакции, взаимодействует с крахмалом, окрашивая реакционную смесь в синий цвет.

Затем в реакционную вливают 0,01 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до исчезновения синей окраски. Отмечают на бюретке количество добавленного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и время повторного появления синей окраски. В момент появления синей окраски снова добавляют раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до исчезновения синей окраски. Эту операцию повторяют несколько раз (5 – 6 раз).

Аналогичные опыты выполняют с 2, 3, 4 колбами.

В момент появления синей окраски количество добавленного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, эквивалентно количеству Fe^{3+} :

$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} * V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = C_x * V \quad (6),$$

где $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – общий объем израсходованного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ от начала реакции к моменту времени τ ,

V – объем реакционной смеси,

C_x – концентрация Fe^{3+} .

Из уравнения (6) следует:

$$C_x = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / V \quad (7).$$

Результаты кинетических измерений заносят в таблицу 2.

$(C_0)_{\text{Fe}^{3+}} =$; $(C_0)_{\text{I}^-} =$; температура $t^\circ =$.

Таблица 2. Результаты измерений

№	τ , сек.	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мл	C_x , моль /л	$1/ C_x$	$1/ \tau$

Для нахождения скорости реакции в начальный момент времени используется эмпирическое уравнение (8), где α и β - постоянные величины:

$$1/C_x = \alpha + \beta \tau \quad (8).$$

Воспользовавшись уравнением (8), легко показать, что $(dC/dV)_{\tau=0} = 1/\beta$

1.2. Определение частного порядка по отношению к I⁻ ионам

В 4 колбы наливают растворы KI, HCl, KCl, дистиллированную воду в соотношениях, указанных в таблице 3.

Таблица 3. Результаты измерений

Растворы, мл	Колба 1	Колба 2	Колба 3	Колба 4
0,025 M KI	10	20	30	40
0,1 M HCl	10	10	10	10
0,1 M KCl	32,5	30	27,5	25
вода дист.	27,5	20	12,5	5

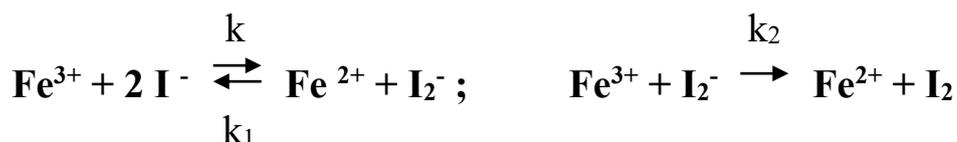
В колбу 1 добавляют несколько капель 1% раствора крахмала и 20 мл 1/40 M FeCl₃. Отмечают время начала реакции. В дальнейшем методика работы такая же, как и при определении порядка реакции по отношению к ионам Fe³⁺.

Опытные и расчетные данные заносят в таблицу, аналогичную таблице при определении порядка реакции по отношению к Fe³⁺. Порядок реакции по отношению к I⁻ находят из графика $\lg 1/\beta - \lg(C_0)_{I^-}$.

Общий порядок реакции равен сумме частных порядков по отношению к Fe³⁺ и I⁻:

$$n = n_1 + n_2$$

Объяснить полученные результаты, предполагая схему протекания реакции:



и применяя к промежуточному веществу I_2^- принцип стационарности.

1.3. Изучение скорости реакции йодирования ацетона

Цель работы: изучение и определение кинетических параметров скорости реакции йодирования ацетона

Теоретическое пояснение:

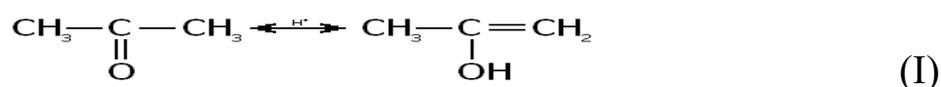
Реакция йодирования ацетона протекает по уравнению.



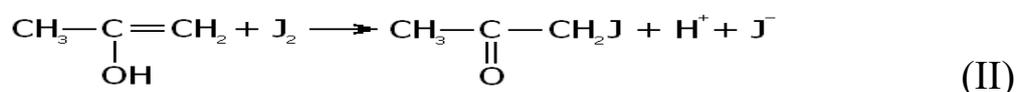
Процесс идет автокаталитически, т.к. ускоряется одним из продуктов реакции (ионами H^+). В отсутствие ионов H^+ (в нейтральном разбавленном водном растворе) он протекает очень медленно.

Йодирование ацетона происходит в две стадии:

Обратимая реакция енолизации ацетона:



Взаимодействие иода с енольной формой:



Реакция I протекает очень медленно, реакция II – быстро и практически до конца. Поэтому скорость процесса определяется скоростью енолизации ацетона, она пропорционально концентрации ионов H^+ , но не зависит от концентрации иода, т.е. в соответствии с уравнениями (1) и (2):

$$- dx/dt = k(a + x)(b - x) \quad (1)$$

$$k = 2.3/\tau(a + b) \cdot \lg b(a + x)/a(b - x)$$

$$k = 2.3/\tau(C_{0az} + C_{0(H+)}) \cdot \lg C_{0az} (C_{0(H+)}) / C_{0(H+)}) (C_{0az} - C_x) \quad (2)$$

где $C_{0, \text{ac}}$ – начальная концентрация ацетона,

$C_{0(H+)}$ – начальная концентрация ионов H^+ ,

C_x – концентрация ацетона, подвергшегося превращению за время τ (убыль концентрации),

τ – время от начала реакции до данного измерения.

Ход реакции контролируется по анализу проб, периодически отбираемых из реакционной смеси.

Порядок выполнения работы.

В 250 мл колбу налить 25 мл 0,01 н раствора I_2 в 4% KI, 25 мл 0,5 н HCl (содержание кислоты может быть увеличено или уменьшено), долить водой до объема ниже метки примерно на 30 - 35 мл, после чего добавить 1,9 мл ацетона (момент вливания ацетона отметить по часам).

После вливания ацетона объем раствора в колбе быстро довести до метки дистиллированной водой, тщательно взболтать и тотчас же отобрать пипеткой 25 мл пробы, отмечая этот момент по часам.

За начало реакции ($\tau = 0$) принять время вливания ацетона в реакционную смесь. Колбу с реакционной смесью закрыть пробкой во избежание улетучивания ацетона. Отобранную пробу влить в колбу для титрования содержащую 25 мл 0,1 н $NaHCO_3$. Содержание иода определяют титрованием 0,01 н $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала. За ходом реакции наблюдают по результатам анализа проб через определенное время. В течение опыта рекомендуется взять не менее 7 – 8 проб. Вторую пробу отбирают чрез 10 минут после первой, и по результатам титрований определяют время, через которое надлежит

брать следующие пробы. Расход гипосульфита на каждую последующую пробу должен изменяться на 1 – 3 мл.

По ходу реакции интервал времени между последовательными титрованиями постепенно следует увеличить (например: первые три титрования проводят через 10 минут, затем два титрования через 25 или 30 минут, и т.д.).

Чем выше температура, при которой производится измерение, и чем больше содержание кислоты в реакционной смеси, тем чаще следует отбирать пробы.

Результаты измерений следует записать в таблицу:

Температура опыта.....

Количество 1 н НСl.....

№	Время измерения	Время от начала реакции	Количество 0,01 н Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	C _{0, ац.} , Г-ЭКВ/л	C _{0, H⁺} , Г-ЭКВ/л	C _x , Г-ЭКВ/л

Концентрация ацетона C_x, подвергшегося превращению, определить по уравнению:

$$C_x = n_0 - n_{\tau} / 25 \cdot N_{Na_2S_2O_3} / 2 \quad (3)$$

где n_τ – количество 0,01 н Na₂S₂O₃, израсходованное на титрование донной пробы, n₀ – количество 0,01 н Na₂S₂O₃, которое должно было быть израсходовано на титрование в момент начала реакции, N_{Na₂S₂O₃} – нормальность раствора Na₂S₂O₃.

Значение n₀ практически определить не удастся, т.к. от момента вливания ацетона до момента взятия первой пробы протекает

значительное время. Поэтому n_0 определяют по графику. Для этого на миллиметровой бумаге построить график в координатах $n(\tau)$ и экстраполяцией полученной прямой до $\tau = 0$ определить n_0 . Используя уравнение (3) и значения $C_{0, \text{acc}}$, C_{0, H^+} , C_x , вычислить константу скорости k . После этого определить величину k , вычислить температурный коэффициент и энергию активации (значение k при другой температуре взять из справочника).

$$k = x e \cdot kt/h \cdot e^{-E/RT}, \text{ где } h \text{ – постоянная Планка.}$$

Контрольные вопросы:

- Основные понятия химической кинетики?
- Скоростью химической реакции называется?
- Что понимается под молекулярностью реакции?
- Что такое порядок реакции?
- Методы определения порядка реакции?
- Константа скорости необратимой реакции I порядка?
- Каким уравнением выражается константа скорости необратимой реакции 2 порядка при условии, что $C_a \neq C_b$?
- Сложные реакции: классификация?
- Константа скорости обратимой реакции?
- Константа скорости параллельной реакции?
- Константа скорости последовательной реакции?

Модуль I. Задачи для самоконтроля:

1. Исходя из постулата о независимости элементарных превращений, выведите закон действующих масс для бимолекулярной реакции.

2. Исходя из постулата о независимости элементарных превращений, выведите закон действующих масс для

бимолекулярной реакции между молекулами и адсорбированными молекулами

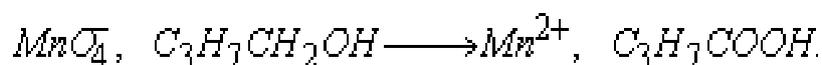


3. Скорость бимолекулярной реакции $A + B = C$ равна W ($M \cdot c^{-1}$). Парциальное давление A равно P_A (торр), концентрация B составляет β (cm^{-3}). Чему равна константа скорости реакции в ($M^{-1} \cdot c^{-1}$)?

4. Реакция между веществами A и B выражается уравнением $A + 2B = P$. Начальная концентрация вещества A (4,6 моль/л), вещества B (1,95 моль/л), константа скорости реакции 0,68. Какова скорость реакции в начальный момент и по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества A уменьшится на: а) 0,5 моль, б) 0,75 моль?

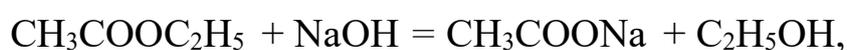
5. Вычислить время, в течение которого при необратимой мономолекулярной реакции $k = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ прореагируют следующие количества вещества: а) 25%, б) 50%, в) 75%.

6. Окисление бутилового спирта (C_4H_9OH) перманганатом калия в присутствии серной кислоты описывается схемой



За один час $KMnO_4$, равная изначально 5 г/100 cm^3 раствора, уменьшается на 8,7%. Рассчитайте скорость образования органической кислоты.

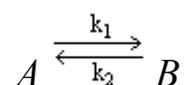
7. Для щелочного омыления этилового эфира уксусной кислоты, характеризующегося уравнением:



константа скорости реакции $k = 3,8 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$. Сколько процентов эфира прореагирует за 15 минут, если исходная концентрация щелочи и эфира одинаковы и равны $0,08 \text{ моль/л}$.

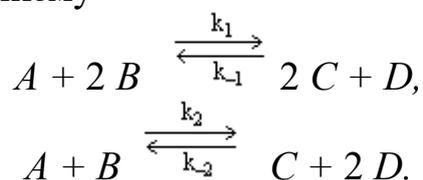
8. Бимолекулярная реакция $A + B = P$, для которой выполняется следующее равенство $C_A = C_B$ протекает за 20 мин на 25%. Необходимо рассчитать время, которое потребуется для того чтобы реакция прошла на: а) 50%, б) 75%.

9. Для обратимой реакции:



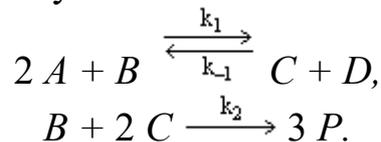
константа равновесия $K = 1,12$, константа скорости $k_1 = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, а отношение начальных концентраций $[A]_0/[B]_0 = 3$. Какое время необходимо, чтобы концентрация A уменьшилась на 30 % от исходной?

10. Напишите систему кинетических уравнений для реакции, протекающей по механизму



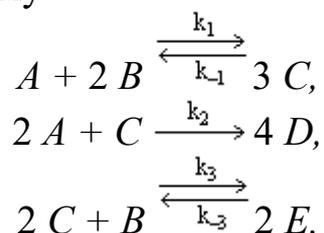
Укажите размерность констант скоростей всех процессов.

11. Напишите систему кинетических уравнений для реакции, протекающей по механизму



Укажите размерность констант скоростей всех процессов.

12. Напишите систему кинетических уравнений для реакции, протекающей по механизму



Модуль II. Программа теоретического курса:

- Зависимость скорости химической реакции от температуры.
- Правило Вант-Гоффа, теория Аррениуса.
- Теория активных соударений, основные положения.
- Теория активированного комплекса, основные положения.
- Влияние pH на скорость химических реакций.
- Основные понятия катализа: гомогенный и гетерогенный.
- Ферментативный катализ.

Лабораторные работы.

II.1. Изучение скорости разложения мурексида в кислой среде

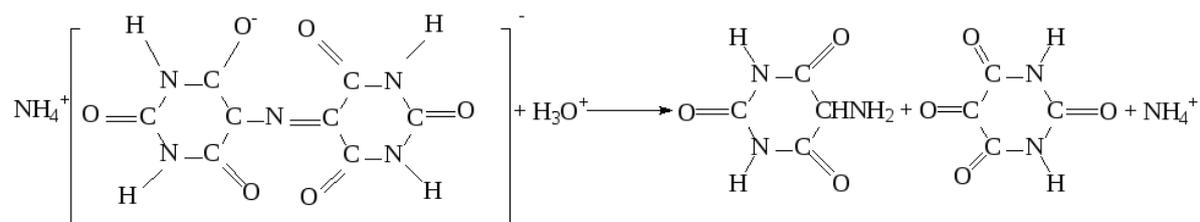
Цель работы:

Определение среднего значения константы скорости разложения мурексида в кислой среде при двух температурах. Расчёт энергии активации и энтропии активации.

Изучение влияния концентрации водородных ионов на скорость разложения мурексида. Определение константы диссоциации слабой кислоты на основании кинетических данных разложения мурексида.

Теоретическое пояснение:

В кислой среде мурексид (аммонийная соль пурпуровой кислоты) разлагается на урамил и аллоксан:



Скорость этой реакции описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка.

Реакция первого порядка схематически может быть представлена уравнением:



Скорость реакции первого порядка равна:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \quad (1)$$

Интегрируя уравнение (1), получим

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A^0}{C_A} \quad (2)$$

где C_A^0 и C_A – начальная и текущая концентрации вещества А.

Уравнение (2) можно представить в виде:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - C_x} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - \alpha} \quad (3)$$

где C_x – изменение концентрации вещества А за время t ; $\alpha = C_x / C_A^0$ - степень превращения. Константа скорости k пропорциональна концентрации ионов водорода:

$$k = k_0 c_{H^+} \quad (4)$$

где k_0 - коэффициент пропорциональности, численно равный константе скорости реакции при концентрации ионов водорода $c_{H^+} = 1$ моль/л.

Реакция разложения мурексида в кислой среде сопровождается изменением окраски от фиолетовой до бесцветной. Поэтому для изучения кинетики реакции используется спектрофотометрический метод.

Оборудование и реактивы:

Фотоэлектроколориметр КФК - 2, термостат, сосуд для приготовления реакционной смеси, раствор мурексида, имеющего оптическую плотность $D=0,8-1,0$; 0,1 М раствор уксусной кислоты,

0,01 м раствор соляной кислоты, 0,005 М раствор лимонной или муравьиной кислоты.

Выполнение работы:

Измерения оптической плотности реакционной смеси производят на фотоэлектроколориметре КФК - 2. Фильтр зеленый, длина кюветы $l = 1$ см.

Описание устройства и принцип работы фотоэлектроколориметра КФК – 2.

Реакционную смесь готовят в сосуде, изображенном на рис 1. В одну из внутренних частей сосуда наливают 5 мл раствора мурексида, имеющего оптическую плотность $D=0,8-1,0$ при длине кюветы 1 см, а в другую – 5 мл раствора кислоты, указанной преподавателем. Сосуд с раствором помещают в термостат, через 10-15 мин сосуд вынимают из термостата и встряхивают. Реакционную смесь наливают в кювету фотоэлектроколориметра и производят измерения оптической плотности через определенные промежутки времени.

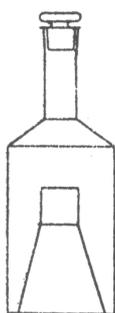


Рис. 1. Сосуд для приготовления реакционной смеси.

Для определения энергии активации E и энтропии активации ΔS^\ddagger кинетические измерения выполняют при двух температурах.

При исследовании влияния концентрации ионов водорода на скорость реакции можно использовать растворы кислот HCl или H₂SO₄ с концентрациями 0,001-0,005 г-экв/л.

Если же целью работы является определение константы диссоциации слабой кислоты, то производят измерения констант скорости реакции разложения мурексида в присутствии 0,005 н. HCl и в присутствии слабой кислоты.

Обработка экспериментальных данных:

1. Результаты кинетических измерений заносят в таблицу.

Значение константы скорости рассчитывают по формуле

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{D_0}{D} \quad (5)$$

где D₀ и D – оптические плотности реакционной смеси при τ = 0 и в момент времени τ.

Время реакции τ, с	Оптическая плотность D	k, с ⁻¹

2. Расчет E и ΔS[‡] производят по уравнениям (6) и (7)

$$E = \frac{2,3RT_1T_2 \lg(k_2 / k_1)}{T_2 - T_1} \quad (6)$$

$$\Delta S^\ddagger = -26,4R + 2,3R \lg \frac{k}{298} + \frac{E}{298}, \quad (7)$$

где E – энергия активации, в Дж/моль

k₂, k₁ – константы скорости при температурах T₂ и T₁

R – универсальная газовая постоянная 8,314 Дж / моль · К или 1,988 кал / моль · К

ΔS^\ddagger - энтропия активации

3. На основании изучения скорости реакции в 0,005 н. HCl определяют коэффициент пропорциональности k_0 , используя формулу

4. Изучение кинетики разложения мурексида в растворе слабой кислоты позволяет рассчитать степень диссоциации слабой кислоты α по уравнению

$$\alpha = k_{cp} / k_0 c, \quad (8)$$

где k_{cp} – среднее значение константы скорости разложения мурексида в растворе слабой кислоты; c – концентрация раствора слабой кислоты.

Константу диссоциации рассчитывают по формуле

$$K_{дис} = \alpha^2 c / (1 - \alpha) \quad (9)$$

Рекомендуемые концентрации кислот для определения $K_{дис}$: 0,005 М муравьиная кислота; 0,005 М лимонная кислота; 0,1 М уксусная кислота.

Контрольные вопросы:

- Что такое средняя и истинная скорость химических реакций? Приведите их математическое выражение.
- Сформулируйте закон действия масс. Кем он был открыт? Когда?
- Каков физический смысл константы скорости?
- Что лежит в основе классификации реакций в химической кинетике?
- Какие существуют методы определения порядка реакции?

- Приведите кинетические уравнения реакций первого и второго порядка, а также математическое выражение констант этих процессов.

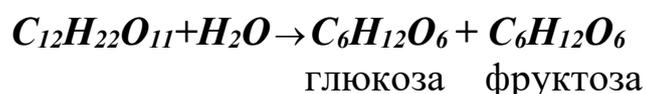
II.2. Изучение скорости инверсии тростникового сахара (сахарозы)

Цель работы:

В данной работе следует ознакомиться с одним из оптических методов изучения кинетики реакции, и определить аналитически и графически среднюю константу скорости.

Теоретическое пояснение:

Процесс инверсии сахара является гидролитическим расщеплением сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ на глюкозу и фруктозу и сопровождается изменением направления угла вращения плоскости поляризации:



Эта реакция практически необратима и по своему механизму относится к бимолекулярным. Следовательно, скорость ее может быть рассчитана по уравнению

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc_{C_{12}H_{22}O_{11}}c_{H_2O} \quad (1)$$

Поскольку инверсия протекает в водном растворе, где молярная концентрация воды значительно больше молярной концентрации сахарозы, то убыль H_2O за счет реакции мала по сравнению с общим количеством воды в системе и содержание ее даже в сравнительно концентрированных растворах можно считать постоянным. Поэтому уравнение (1) преобразуется

$$-\frac{dc}{d\tau} = k' c_{C_{12}H_{22}O_{11}} \quad (2)$$

Таким образом, скорость инверсии зависит только от концентрации сахара, т. е. эта реакция протекает как реакция первого порядка и константа скорости инверсии сахара может быть рассчитана по уравнению

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c_0 - c_x}, \quad (3)$$

где c_0 – концентрация сахара в исходном растворе; c_x – концентрация сахара, прореагировавшего за время τ ; τ – время протекшее от начала реакции до момента данного измерения; $c_0 - c_x$ – концентрация сахара в данный момент. Скорость инверсии сахара в нейтральной среде очень мала. Присутствие ионов водорода, как катализатора, ускоряет реакцию и делает ее доступной для наблюдения, причем скорость инверсии пропорциональна концентрации ионов водорода в растворе.

Оптические свойства растворов сахарозы. Тростниковый сахар и продукты его разложения принадлежат к числу оптически активных веществ, т. е. веществ, способных изменять положение плоскости поляризации проходящего через них поляризованного света (света, в котором колебания происходят в определенной плоскости). Оптическая активность связана с наличием в молекуле асимметричных атомов углерода. Оптические изомеры отличаются по своему строению друг от друга, как несимметричный предмет отличается от своего зеркального изображения. По своим физическим и химическим свойствам такие молекулы одинаковы и отличаются только различным по направлению, но одинаковым по величине

смещением плоскости поляризации света. Угол смещения плоскости колебаний поляризованного луча называется углом вращения плоскости поляризации. Угол вращения плоскости поляризации α прямо пропорционален толщине слоя d и концентрации активного вещества c (Био, 1831 г.)

$$\alpha = adc, \quad (4)$$

где α - коэффициент пропорциональности (постоянная поляризации или удельное вращение), который зависит от природы вещества, длины волны, температуры и природы растворителя. Для гомогенных оптически активных жидкостей c в уравнении (4) заменяется на плотность.

Влияние длины волны λ на вращательную способность (вращательная дисперсия) приближенно описывается правилом Био:

$$\alpha \sim \frac{1}{\lambda^2}. \quad (5)$$

Влияние температуры на величину a незначительно. Все вещества, активные в аморфном состоянии (расправленном или растворенном), активны и в виде кристаллов, хотя постоянные вращения их могут отличаться. Наоборот, существует ряд веществ, неактивных в аморфном виде.

Удельное вращение равно углу вращения (выраженному в градусах) в слое раствора толщиной 1 дм, содержащего 1 г вещества в 1 мл при 20°, при определенной длине волны (например, при длине волны желтой линии спектра паров натрия 5896 Å). Зная угол вращения, удельное вращение и толщину слоя раствора, легко рассчитать концентрацию раствора. Удельное вращение плоскости поляризации в водных растворах тростникового сахара постоянно и

может служить для определения концентрации раствора сахара. Скорость инверсии тростникового сахара можно изучать по изменению угла вращения плоскости поляризации, поскольку сам тростниковый сахар и продукты инверсии оптически активны.

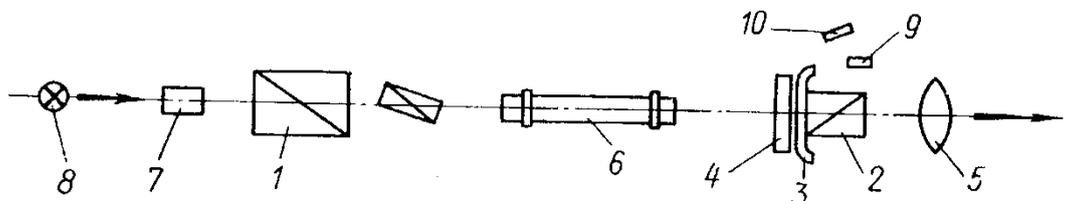


Рис. 2. Схема поляриметра:

1 – поляризатор; 2 – анализатор; 3 – указатель; 4 – лимб; 5 – окуляр;
6 – поляриметрическая трубка; 7 – светофильтр; 8 – источник света; 9 – луна; 10 – зеркало.

Тростниковый сахар вращает плоскость поляризации вправо ($\alpha = 66,55^{\circ}$), а смесь продуктов инверсии – влево, так как глюкоза вращает вправо ($\alpha_{г} = 52,5^{\circ}$), а фруктоза влево ($\alpha_{ф} = -91,9^{\circ}$). Поэтому по мере протекания инверсии угол вращения плоскости поляризации уменьшается, падает до нуля и затем становится отрицательным. Окончанию реакции соответствует предельное, не изменяющееся уже больше отрицательное значение угла вращения α_{∞} .

Скорость инверсии тростникового сахара устанавливается по измерению меняющегося со временем угла вращения плоскости поляризации исследуемого раствора. Для этого используются специальные оптические приборы – поляриметры. Чаще всего применяются так называемые полутеневые поляриметры (рис. 2).

Оборудование и реактивы:

Поляриметр полутеневой; водяной термостат вместимостью 1 л; три колбы вместимостью 50 мл; одна колба вместимостью 50 мл с

длинной узкой шейкой; одна мерная колба вместимостью 50 мл; куски фильтровальной бумаги размером (10X10) см²; две бюретки вместимостью 25 мл; термометр от 273 К до 323 К с ценой деления 0,1⁰; электрическая плитка; раствор сахарозы концентрации 10-20 мас. доли, %; раствор HCl концентрации 1 моль/л.

Поляризатор *1* состоит из двух призм Николя (при другой конструкции их может быть и три), причем меньшая по размерам призма прикрывает половину поля зрения. Плоскости поляризации этих призм находятся под некоторым углом друг к другу, поэтому поле зрения, рассматриваемое в окуляре *5*, разделено на две части, отличающиеся по цвету и яркости освещения. Поляризатор неподвижен.

Анализатор *2* (также призма Николя) может вращаться вокруг оптической оси прибора. Вращением анализатора вокруг оси прибора можно достичь положения, при котором призмы Николя оказываются скрещенными и проходящий свет гасится. Если между поляризатором и анализатором расположен оптически активный раствор, то скрещенная призма уже не будет гасить проходящий свет и для достижения темноты необходим дополнительный поворот анализатора на некоторый угол. В полутеневом поляриметре положение плоскости поляризации света определяется не по затемнению в окуляре прибора всего поля зрения, а по наступлению равной слабой освещенности (установка на полутень). В других положениях анализатора поле зрения в окуляре резко разделено на две части по освещенности или все освещено ярко. Такое устройство обеспечивает более высокую точность измерений, так как чувствительность глаза к различию в освещенности значительно

выше, чем к установлению полного затемнения. Если полутеневое положение найдено правильно (рис. 3), то малейший поворот анализатора вправо (рис. 3 в) или влево (рис. 3 а) нарушает равномерность освещения вплоть до резкого контраста в освещенности обеих половин поля зрения. При отсутствии поляриметрической трубки в желобке поляриметра полутеневое положение должно соответствовать нулю по шкале (нулевое положение поляриметра).

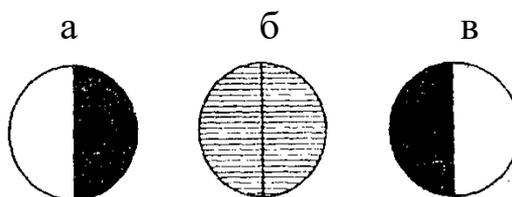


Рис. 3. Поле зрения в окуляре полутеневого поляриметра

Для получения параллельного пучка света в приборе имеется система линз. Источником света служит электрическая лампа. В белом свете определению равной освещенности полей мешает разноцветность (вращательная дисперсия). Поэтому пользуются примерно монохроматическим светом, употребляя светофильтр. Угол поворота анализатора отсчитывается по шкале (лимбу), движущейся при его вращении, и неподвижному нониусу с точностью до десятых долей градуса. Отсчеты производятся следующим образом. Число целых градусов определяют по последнему делению шкалы, которое оказывается слева от нуля (центральной метки) нониуса; десятые доли градуса определяют на правой части шкалы нониуса по делению, совпадающему в данном положении с каким-либо делением основной шкалы лимба. Так отсчитывают положительные углы вращения. Например, на рис. 3 угол вращения соответствует $20,3^{\circ}$.

При вращении анализатора в противоположную сторону отсчитывают отрицательные углы вращения. Десятые доли градуса определяют по делениям в левой части шкалы нониуса. Для удобства наблюдений и измерений, связанных с вариацией освещенности, поляриметр закрывают черным матерчатым экраном – чехлом.

Выполнение работы:

Приготовить примерно 20 % - ный раствор тростникового сахара, для этого отвесить на технических весах 10 г сахара и, поместив его в 50-мл мерную колбу, довести объем водой до метки. Если раствор мутный, нужно отфильтровать. Затем пипеткой или мерным цилиндром отобрать в колбу 25 мл этого раствора и туда же влить 25 мл 6 н. HCl. Смесь перемешать и поместить в термостат при 40° на 3-3,5 ч.

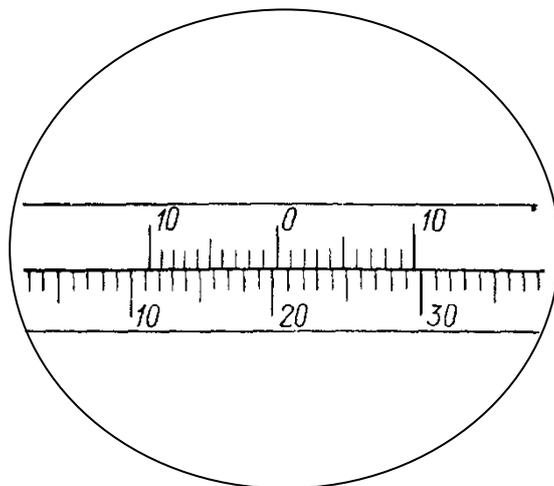


Рис. 4. Отсчет по шкале поляриметра.

Оставшиеся 25 мл раствора сахара смешать таким же образом с 25 мл раствора кислоты заданной концентрации. Момент сливания кислоты с раствором сахара отметить по часам как момент начала реакции. Смесь тотчас же тщательно перемешать и быстро влить в хорошо вымытую поляриметрическую трубку, предварительно сполоснув ее дистиллированной водой и раза два – небольшим

количеством исследуемого раствора. При наполнении трубки нужно следить за тем, чтобы в нее не попал воздух. Пузырьки воздуха вызывают в поле зрения появление темных пятен.

Чтобы быстро заполнить трубку без пузырьков воздуха, предварительно нужно научиться заполнять ее водой. Трубку наполнить до краев, чтобы жидкость образовала выпуклый мениск, затем осторожно сбоку надвинуть покровное стеклышко и навинтить кольцо, прижимающее стекло к торцу трубки. При этом проверить также, не подтекает ли трубка (не образуются ли пузырьки воздуха через некоторое время после заполнения). Наполненную трубку обтереть снаружи фильтровальной бумагой, обратив особое внимание на чистоту, сухость и прозрачность стекол, закрывающих концы трубки, и поместить в желобок поляриметра в крайнее положение, ближайшее к окуляру.

Отсчеты следует проводить только после получения четкого изображения шкалы и поля зрения при вращении соответствующей муфты на зрительной трубке поляриметра. Все измерения проводить при комнатной температуре с обязательной записью ее до и после опыта. Если измерения проводятся при температурах, отличающихся от комнатной, следует пользоваться поляриметрическими трубками с рубашками для обогрева, подключаемыми к термостату.

Угол вращения определяется по полутеневому положению поляриметра через различные промежутки времени от начала реакции. Чем больше концентрация катализатора (кислоты), тем чаще следует производить отсчеты углов вращения, постепенно увеличивая время между измерениями. Например, с катализатором 4 н. HCl следует произвести два-три измерения через 3 мин, одно - два

измерения через 5 мин, одно – два измерения через 10 мин и т. д. Всего следует сделать 10-12 определений, при этом записывать показание шкалы прибора и соответствующее ему время по часам. Все определения следует проводить по возможности быстро.

После всех измерений следует определить угол вращения α_{∞} , соответствующий концу реакции. Для этого, ту же трубку, в которой находился рабочий раствор, заполнить смесью раствора сахара с 6 н. HCl, предварительно охлажденной до температуры опыта (сполоснуть этим раствором трубку перед заполнением). Отсчет повторить через 30 мин и, убедившись, что угол вращения не меняется, принять его за α_{∞} . По окончании работы рекомендуется проверить нулевое положение поляриметра, чтобы в случае необходимости ввести соответствующие поправки. Так как кислота разрушает металлическую оправу поляриметрической трубки, необходимо тотчас же после окончания опыта трубку промыть водой и высушить.

Обработка экспериментальных данных:

Результаты наблюдений свести в таблицу по образцу:

Температура опыта

Концентрация HCl

Номер измерения	Время измерения	Промежуток времени от начала реакции, мин	a_{τ}	$a_0 - a_{\infty}$	$a_{\tau} - a_{\infty}$	Константа скорости инверсии k (с указанием ее размерности)	$k_{ср}$

По результатам опыта вычислить константу скорости реакции при данной температуре для каждого момента, кроме $\tau = 0$ и $\tau = \infty$ по формуле

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{c_0}{c_0 - c_x} \quad (6)$$

В выражение (6) вместо концентраций можно подставить пропорциональные им разности соответствующих углов вращения, тогда

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{\text{const}(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{\text{const}(\alpha_0 - \alpha_\infty) - \text{const}(\alpha_\tau - \alpha_\infty)} = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty} \quad (7)$$

где α_0 - угол вращения в момент начала реакции; α_τ - угол вращения в данный момент от начала реакции; α_∞ - угол вращения, соответствующий концу реакции.

Все значения углов вращения подставляют в уравнение с соответствующими знаками. α_∞ имеет отрицательный знак, следовательно, эту величину нужно суммировать с величиной α_0 . Угол α_0 , соответствующий моменту начала реакции, практически определить не удастся, так как от начала реакции до первого измерения проходит значительное время, поэтому α_0 определяется экстраполяцией. На миллиметровой бумаге построить график в координатах $\lg(\alpha_\tau - \alpha_\infty) - \tau$ (рис. 5) и экстраполяцией полученной линии до $\tau = 0$ определить $\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$, а затем рассчитать α_0 .

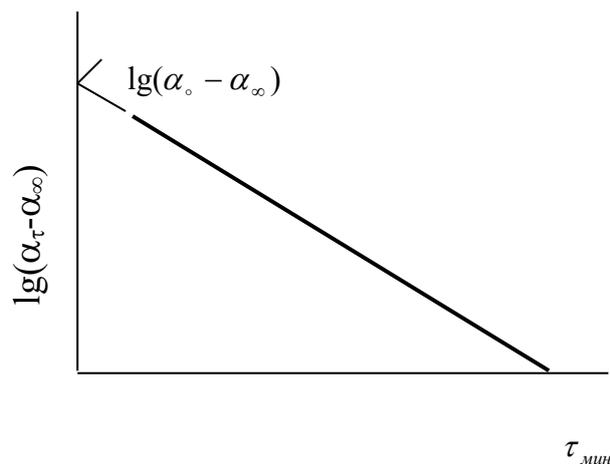


Рис. 5. Определение α_0

Вычислив константы скорости реакции для каждого момента, рассчитать $k_{\text{ср}}$. Если опыт проводился при двух температурах, то можно определить энергию активации реакции по значениям $k_{\text{ср}}$ с использованием уравнения Аррениуса:

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{4,575} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (8)$$

где E_a – энергия активации, в Дж/моль.

E_a – энергия активации – это минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы соударение было результативным.

Контрольные вопросы:

- Почему рекомендуют постепенно увеличивать промежутки времени между измерениями α_t по ходу реакции?
- Начальный угол вращения плоскости поляризации раствора сахарозы концентрации 20 мас. долей, %, составляет $+24^\circ$; конечный – 11° . Средняя константа скорости инверсии сахарозы $11,2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Определить угол вращения через 120 мин после начала реакции.

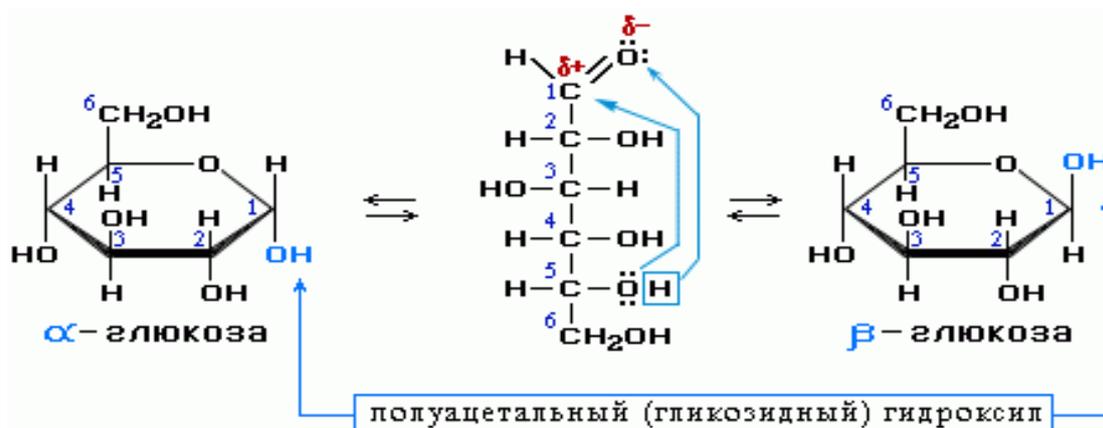
- Раствор тростникового сахара, концентрацией 20 %, имеющий правое вращение $34,50^{\circ}$, инвертируется в присутствии 0,5 н. молочной кислоты при 25°C . Угол вращения плоскости поляризации по истечении 1435 мин достигает $+31,10^{\circ}$, после 11360 мин $+13,98^{\circ}$ и, наконец, после полной инверсии $-10,77^{\circ}$. Раствор тростникового сахара вращает плоскость поляризации вправо, а смесь продуктов инверсии влево. Угол вращения в обоих случаях пропорционален концентрации растворенных веществ. Реакция протекает по уравнению первого порядка.

Вычислить константу скорости инверсии и определить, сколько времени потребуется, чтобы инверсии подверглось 90% сахара.

II.3. Изучение скорости мутаротации глюкозы

Цель работы:

В данной работе при помощи одного из оптических методов анализа следует изучить кинетику реакции и определить среднюю константу скорости и каталитический коэффициент реакции.



Теоретическое пояснение:

При стоянии свежеприготовленных растворов α - или β - глюкозы в растворе постепенно устанавливается равновесие между различными стереоизомерами. При этом величина удельного

вращения плоскости поляризации света изменяется от величины, свойственной раствору того или иного изомера (при 20⁰ С для α - глюкозы +110,1⁰ и + 19,3⁰ для β - глюкозы) до промежуточного постоянного значения, соответствующего смеси (+ 52,5).

Это превращение ускоряется в присутствии кислот и особенно оснований.

Поскольку реакция обратима, наблюдаемая константа скорости реакции, рассчитываемая по уравнению реакции 1-го порядка, является суммой констант скорости прямой и обратной реакции, т. е.

$$k=k_1+k_2 \quad (1)$$

Скорость реакции может быть изучена без катализатора и с катализатором по изменению угла вращения плоскости поляризации света при помощи поляриметра.

Оборудование и реактивы:

Глюкоза кристаллическая, соляная кислота, мерные колбы емкостью 50 мл, весы технические, термостат, поляриметр.

Выполнение работы:

Отвесить на технических весах две навески по 5 г кристаллической глюкозы. Одну из них поместить в мерную колбу емкостью 50 мл. Отметив время, быстро довести объем колбы водой до метки, перемешать и отметить момент полного растворения глюкозы. Время, среднее между началом и концом растворения глюкозы, принять за момент начала реакции.

Примечание. Если скорость реакции изучается при температуре, отличающейся от комнатной, то вода, в которой растворяется глюкоза, должна быть предварительно нагрета до температуры опыта.

Раствор отфильтровать, если он мутный, и налить в поляриметрическую трубку, предварительно дважды сполоснув ее

этим же раствором. Затем измерить углы вращения плоскости поляризации. После первого измерения перенести вторую навеску в 50 мл мерную колбу, растворить ее в соляной кислоте заданной концентрации и довести объем раствора в колбе до метки. И в этом случае за начало реакции принимается время среднее между началом и концом растворения глюкозы. Измерения углов вращения плоскости поляризации для смеси с катализатором чередуют с измерениями для смеси, в которой идет самопроизвольная мутаротация.

Для определения конечного угла вращения плоскости поляризации α_∞ часть раствора, оставшегося после заполнения трубки, поместить в термостат при 40⁰С, где и выдержать в течение всего опыта. По окончании измерений определить угол вращения плоскости поляризации оставшегося раствора, охладив его до температуры опыта. Начальный угол вращения плоскости поляризации раствора α_0 рассчитать экстраполяцией.

Угол α_0 , соответствующий моменту начала реакции, практически определить не удастся, так как от момента начала реакции до 1-го замера протекает довольно значительное время, поэтому α_0 определяется экстраполяцией следующим образом.

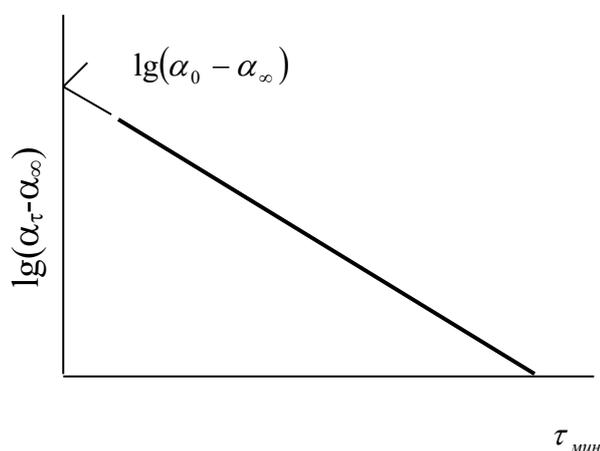


Рис.6. Определение α_0 графическим путём

На миллиметровке строят график в координатах $\lg(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$ и τ (рис. 6) и экстраполяцией полученной линии до $\tau = 0$ находят $\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$, т. е. величину, представленную в числителе выражения для расчета $k_{\text{скор}}$.

Из величины $\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ вычисляют α_0 .

Вычислив константы скоростей реакции для каждого момента, находят $k_{\text{средн}}$.

Если опыт проводился при 2 температурах, то может быть определена энергия активации реакции из данных для $k_{\text{средн}}$ при двух температурах с использованием уравнения Аррениуса:

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{4,575} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (2)$$

Обработка экспериментальных данных:

Обработку полученных данных произвести в той же последовательности, как и в предыдущей работе. Затем вычислить константы скорости реакции без катализатора и в присутствии катализатора по уравнению:

$$k = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}.$$

Вычислить по опытным данным каталитический коэффициент α , предполагая, что действие катализатора пропорционально его концентрации:

$$k_2 = k_1 + \alpha c,$$

где k_2 – средняя константа скорости реакции в присутствии катализатора; k_1 – средняя константа скорости реакции без катализатора; c – концентрация катализатора.

Результаты наблюдений записать в таблицу по образцу:

Температура опыта

Концентрация HCl

Мутаротация в отсутствии катализатора					Мутаротация в присутствии катализатора						
Время измерения	Промежуток времени от начала реакции, мин	α_τ	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	k (с указанием ее размерности)	$k_{ср}$	Время измерения	Промежуток времени от начала	α_τ	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	k (с указанием ее размерности)	$k_{ср}$

Контрольные вопросы:

- Почему навеску сахара отвешивают не на аналитических, а на технических весах?
- Для чего мутные растворы перед опытом следует отфильтровывать?
- Почему константы скорости реакции, вычисленные на основании первых двух-трех измерений, большей частью не принимаются во внимание?
- Зачем рекомендуется постепенно увеличивать промежутки времени между измерениями по ходу реакции?

- От чего зависит угол наклона прямой на графике $\lg(\alpha_\tau - \alpha_\infty) = f(\tau)$?
- Начальный угол вращения плоскости поляризации 20%-ного раствора тростникового сахара $+24,09^\circ$, конечное вращение $-10,74^\circ$, средняя константа скорости инверсии $1,116 \cdot 10^{-2}$.
Определить количество проинвертировавшегося сахара (%) и угол вращения через 100 мин после начала реакции.

II.4. Изучение скорости разложения пероксида водорода газометрическим методом

Цель работы:

В данной работе следует ознакомиться с газометрическим методом изучения кинетики реакции, определить несколькими методами порядок реакции, аналитически и графически. Определить среднюю константу скорости.

Теоретическое пояснение:

В присутствии катализатора скорость реакции резко изменяется. Катализаторами называют вещества, которые не расходуются в реакции (если и расходуются в промежуточных ее этапах, то полностью регенерируются по завершению реакции), но способствуют изменению ее скорости. Процесс изменения скорости химической реакции под действием катализаторов называется катализом. Различают катализ положительный (при котором скорость реакции увеличивается) и отрицательный (уменьшающий скорость реакции). Свойствами катализатора может обладать один из продуктов реакции (автокатализ, который также может быть положительным и отрицательным). Катализ по агрегатному состоянию веществ, участвующих в реакции, делят на гомогенный и

гетерогенный. Если все взаимодействующие вещества и сам катализатор находятся в одной фазе, то катализ называется гомогенным, если же взаимодействующие вещества и катализатор находятся в разных фазах, то катализ – гетерогенный. Каталитические реакции характеризуются следующими особенностями: 1) катализатор не потребляется в ходе реакции, количество его остается неизменным; 2) катализатор не изменяется химически в ходе реакции, но может изменяться физически: спекаться, разрыхляться и при длительной работе терять свою активность (стареть); 3) ничтожно малое количество катализатора (по сравнению с количеством реагирующего вещества) значительно изменяет скорость реакции, причем действие катализатора примерно пропорционально его концентрации; для многих гомогенных реакций

$$k_2 = k_1 + ac,$$

где k_2 – константа скорости реакции в присутствии катализатора; k_1 – константа скорости реакции при отсутствии катализатора; a – каталитический коэффициент; c – концентрация катализатора; 4) действие катализатора специфично; однако существуют катализаторы, ускоряющие многие реакции, например, Pt, Ni при гетерогенном катализе, ионы H^+ в гомогенном катализе; 5) катализатор в обратимой реакции не смещает равновесия, а в одинаковой мере ускоряет и прямую и обратную реакции; 6) катализаторы чувствительны к наличию некоторых посторонних веществ, причем могут быть вещества, увеличивающие каталитическую активность катализатора (промоторы) и уменьшающие или совсем прекращающие его действие (яды). Основная проблема теории катализа состоит в определении и

предсказании эффективных катализаторов без обычных экспериментальных изысканий.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ.

При гомогенном катализе катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами. При гетерогенном катализе катализатор – самостоятельная фаза, отделенная от реагирующей системы границей раздела, где и происходит реакция. Роль катализатора обычно сводится к участию в образовании лабильных промежуточных соединений с исходным веществом. В процессе реакции осуществляется многократное повторение циклов, включающих поочередное связывание и регенерацию катализатора.

В гомогенном катализе образуются промежуточные соединения стехиометрического состава в отличие от гетерогенного катализа, где поверхностные промежуточные соединения образуются за счет адсорбции и не имеют стехиометрического состава.

При изучении катализа установлены две важные закономерности:

1. В присутствии катализатора снижается энергия активации – механизм реакции изменяется и она протекает по другому пути, энергетически более выгодному. Этим и объясняется увеличение скорости реакции под влиянием катализатора.
2. В гомогенном катализе скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора.

Представления об образовании промежуточных соединений при катализе и использование метода стационарных концентраций позволяют вывести кинетические уравнения, которые хорошо

согласуются с опытными данными для многих гомогенных каталитических реакций.

Наиболее часто встречающиеся виды гомогенного катализа:

1. Окислительно-восстановительный катализ. В этом случае катализаторами обычно служат ионы, способные к различной степени окисления и восстановления.
2. Катализ термического разложения. Примером может служить разложение перекиси водорода. В этом процессе обнаружено более 150 промежуточных соединений с разными катализаторами.
3. Кислотно-основной катализ. Наиболее важным является специфический кислотно-основной катализ, который осуществляется ионами водорода и гидроксила. Он широко распространен в органической химии; например, гидролиз эфиров, инверсия сахаров, этерификация кислот и спиртов и др. В сильноокислых растворах эти реакции катализируются только ионами H_3O^+ и скорость реакции может быть рассчитана по уравнению

$$v = k_{H^+}[H_3O^+][S],$$

где k_{H^+} - каталитический коэффициент; а S – субстрат (реагирующее вещество).

В щелочной среде скорость реакции пропорциональна концентрации ионов гидроксила:

$$v = k_{OH^-}[OH^-][S]$$

В средах, близких к нейтральным, когда катализ осуществляется ионами H_3O^+ и OH^- , скорость реакции выражается уравнением:

$$v = k_0[S] + k_{H^+}[H_3O^+][S] + k_{OH^-}[OH^-][S],$$

где k_0 – константа скорости реакции в отсутствие катализатора. Для реакции 1-го порядка скорость реакции $v = k[S]$, тогда экспериментальная константа скорости k рассчитывается по уравнению

$$k = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-]$$

Если скорость реакции в отсутствие катализатора мала, то уравнение принимает вид:

$$k = k_{H^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-]$$

Кроме того, катализ может осуществляться веществами – донорами или акцепторами протонов (кислоты и основания Бренстеда). Такой кислотно-основной катализ называется общим.

Оборудование и реактивы:

- 1) пероксид водорода (H_2O_2)
- 2) перманганат калия ($KMnO_4$)
- 3) реакционный сосуд 1, газовая бюретка с краном наверху 2

и уравнительный сосуд 3 соединены каучуковыми трубками. Сосуд 1 наполняют раствором катализатора так, чтобы толщина воздушного пространства между уровнем жидкости и пробкой не превышала 2 см и помещают в термостат 4, настроенный на заданную температуру (рис. 7).

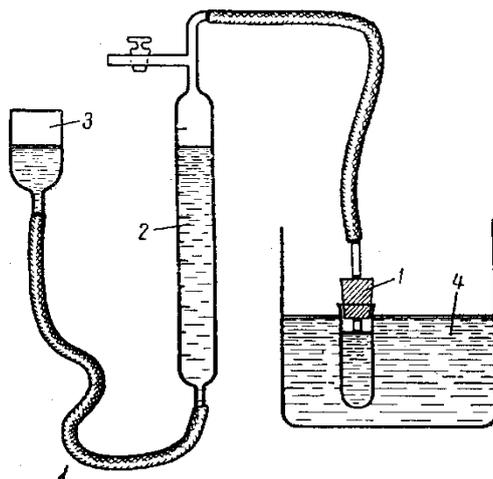


Рис.7. Схема установки для изучения скорости разложения перекиси водорода газометрическим методом

Выполнение работы:

Наблюдение за ходом реакции ведется путем измерения объема выделившегося газообразного кислорода через различные промежутки времени, прошедшие с момента, принятого за начало реакции.

Уравнительный сосуд и бюретку наполняют водой. Уровень воды в бюретке устанавливают несколько выше верхнего крана.

После 30-минутного термостатирования, достаточного для того, чтобы раствор катализатора принял температуру термостата, в реакционный сосуд вливают перекись водорода в заданном количестве.

Жидкость тщательно размешивают стеклянной палочкой, и реакционный сосуд закрывают пробкой.

Верхний кран в течение 1-2 мин держат открытым (для вытеснения выделяющимся кислородом воздуха, имеющегося в реакционном сосуде), затем его закрывают, соединив, таким образом, реакционный сосуд с газовой бюреткой.

Устанавливают одинаковые уровни жидкости в бюретке и уравнительном сосуде и производят первый замер, записывая уровень жидкости в бюретке и время на часах.

Каждый следующий замер сопровождается такой записью, причем уровень жидкости в бюретке и уравнительном сосуде непрерывно поддерживается одинаковым. Целесообразно записывать уровень жидкости в бюретке через 2-5 мин (чем выше t^0 , тем меньше время между замерами).

После того, как при заданной температуре реакция практически прекратится, реакционный сосуд помещают в кипящую водяную баню и выдерживают до полного разложения перекиси водорода (около 30 мин).

Реакция считается законченной, если уровень газа в бюретке перестанет изменяться.

При кипячении на водяной бане уравнительный сосуд поддерживают в наиболее высоком положении.

После полного разложения перекиси водорода реакционный сосуд охлаждают до температуры термостата, выдерживая в термостате 25-30 мин и при равенстве уровней жидкости в бюретке и в уравнительном сосуде замеряют уровень жидкости в бюретке.

Обработка экспериментальных данных:

За начало реакции принимают 3-й или 4-й замер (т. е. измерение в условиях уже установившегося режима процесса). Определяют интервалы времени от начала реакции до каждого последующего замера (τ) и объемы кислорода, выделившегося по истечении этих интервалов (a_τ).

По опытным данным строятся графики:

1) изменения разности объемов кислорода во времени $a_{\infty} - a_{\tau} = f(\tau)$ (время в минутах на оси абсцисс);

2) изменения скорости реакции от времени $v = f(\tau)$ по тангенсу угла наклона к оси времени касательной к кривой $(a_{\infty} - a_{\tau} = f(\tau))$ для различных промежутков времени от начала реакции:

3) логарифма скорости реакции в различные промежутки времени, как функции логарифма разности объемов выделенного кислорода

$$\lg v_{\tau} = f[\lg(a_{\infty} - a_{\tau})].$$

4) логарифма разности объемов кислорода как функции времени $\lg(a_{\infty} - a_{\tau}) = f(\tau)$.

Последние два графика используются для графического определения порядка реакции.

Далее производится расчет величины константы скорости реакции двумя путями: графически – с помощью графика $\lg(a_{\infty} - a_{\tau}) = f(\tau)$ и с помощью метода подбора уравнений, где концентрации заменяются величинами, им пропорциональными, - разностью объемов кислорода

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{c_0}{c_{\tau}} = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{a_{\infty}}{a_{\infty} - a_{\tau}}.$$

Здесь a_{∞} - объем кислорода, выделившегося после разложения всей взятой перекиси водорода (определяется как разность уравнений в бюретке в момент, принятый за начало реакции и после кипячения перекиси до полного разложения). Результаты работы представляются в виде четырех графиков и таблицы.

Основные условия опыта: $t^0 =$ _____

Катализатор _____

Количество перекиси водорода _____

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{a_{\infty}}{a_{\infty} - a_{\tau}}$$

№ изме-рения	Время на часах	Время от начала реакции, τ мин	Уровень жидкости в бюретке	Объем выделившегося газа, a_{τ} , мл	Скорость реакции	$\lg(a_{\infty} - a_{\tau})$	$\lg V_{\tau}$	k

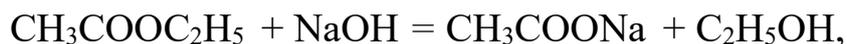
Зная константу скорости при другой температуре (дается преподавателем или используются данные ранее выполненных работ), вычисляют энергию активации реакции.

Контрольные вопросы:

- Каким еще методом можно было бы контролировать скорость реакции разложения H_2O_2 ?
- Почему необходимо непрерывно поддерживать равенство уровней жидкости в бюретке и уравнительном сосуде?
- Отразится ли на константе скорости замена одного катализатора другим?
- Как при помощи графика $a_{\tau} = f(\tau)$, используя период полураспада, можно определить в данных условиях порядок реакции?

Модуль II. Задачи для самоконтроля:

1. Для щелочного омыления этилового эфира уксусной кислоты:



характеризующегося следующими константами скоростей при различных температурах:

T, К	273	298	308
K, мин ⁻¹ моль ⁻¹ л	1,2587	3,4626	7,5565

Вычислите энергию активации.

- Вычислите на сколько градусов необходимо повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 20 и 40 раз, если температурный коэффициент скорости реакции равен: а) 1,5, б) 2,5.
- Вычислите энергию активации реакции, скорость которой увеличилась вдвое при повышении температуры от 30° до 40° С.
- Для обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ найдите выражение для температуры, обеспечивающей максимальную начальную скорость реакции, если в начальный момент времени $C_A^{(0)} = a$, $C_B^{(0)} = b$.
- При радиоллизе жидкого декана ($\rho = 0,73 \text{ г/см}^3$) стационарная концентрация метильных радикалов составляет 10^{-4} моль/л. При какой температуре реакция $\dot{C}H_3 + RH \longrightarrow \dot{R}_1$ может конкурировать с реакцией $\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow P_2$, если предэкспоненциальные множители констант скоростей одинаковы, а энергии активации равны соответственно $E_1 = 10$ ккал/моль и $E_2 = 1$ ккал/моль.
- Измерение зависимости константы скорости бимолекулярной реакции от температуры позволило получить следующие результаты:

Т, С	200	235	270	320
$k_2, \text{М}^{-1}\text{мин}^{-1}$	1,2	1,5	1,9	2,5

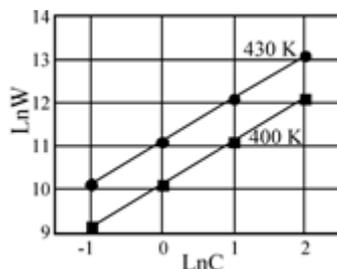
Найдите графическим методом энергию активации.

- Для реакции первого порядка $N_2O_5 = 2 NO_2 + \frac{1}{2} O_2$ константа скорости при разных температурах имеет следующие значения:

T, K	273	298	308	318	328	338
$(k \cdot 10^5) \text{ c}^{-1}$	0,0787	3,46	13,5	49,8	150	487

Найдите энергию активации и предэкспоненциальный фактор.

8. Константа скорости реакции разложения аммиака при температуре 340°C равна $k=5,4 \cdot 10^{-5}$. Вычислите константу скорости реакции при 365°C , если температурный коэффициент скорости реакции равен 2.
9. На рисунке приведена зависимость логарифма скорости реакции ($\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$) от логарифма концентрации исходного реагента (моль/литр) при двух температурах. Определите порядок реакции, константу скорости реакции при 400 K и энергию активации реакции.



10. Реакцию $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHNO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ проводят при 273 K с начальной концентрацией каждого реагента $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Концентрация OH^- уменьшается через 5 мин до $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, через 10 мин – до $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, через 15 мин – до $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Покажите, что реакция имеет второй порядок, и определите её константу скорости.
11. Изучая зависимости скоростей реакций в водных растворах от температуры, Вант-Гофф предложил эмпирическое правило: с ростом температуры на 10°C скорость реакции возрастает в 2–4 раза. Какому диапазону значений энергий активации

соответствует правилу температурного коэффициента Вант-Гоффа?

12. Определите энергию активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости из следующей зависимости времени полупревращения от температуры:

T, °C	529,5	538,5	550,5	560,5	569,5
$\tau_{1/2}$, с	66,5	44,3	29,6	19,3	14,6

Реакция исследовалась в реакторе постоянного объёма с начальной концентрацией реагента $1,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Порядок реакции по исходному веществу равен 2.

Литература

1. Балезин С.А., Ерофеев Б.В., Подобаев И.И. Основы физической и коллоидной химии.- М.: Просвещение, 1975.
2. Кузнецов В.В., Усть – Качкинцев В.Ф. Физическая и коллоидная химия.- М.: В. школа, 1976.
3. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. - М.: В. школа, 1968.
4. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии.- М.: Химия. Т 1,2. 1966.
5. Балезин С.А. Практикум по физической и коллоидной химии.- М.: Просвещение, 1980.
6. Малахова А.Я. Практикум по физической и коллоидной химии.- Минск.: В. школа, 1974.
7. Горбачёв С.В. Практикум по физической химии.- М.: В. школа, 1974.
8. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. - М.: В. школа, 1990.

Содержание

Введение	3
Модуль I. Программа теоретического курса	4
Лабораторные работы	4
I.1. Определение порядка реакции окисления J^- ионов ионами Fe^{3+} ..	4
I.2. Определение частного порядка по отношению к J^- ионам	7
I.3. Изучение скорости реакции йодирования ацетона	8
Модуль I. Задачи для самоконтроля	11
Модуль II. Программа теоретического курса	14
Лабораторные работы	14
II.1. Изучение скорости разложения мурексида в кислой среде	14
II.2. Изучение скорости инверсии тростникового сахара (сахарозы)..	19
II.3. Изучение скорости мутаротации глюкозы.....	30
II.4. Изучение скорости разложения пероксида водорода газометрическим методом	35
Модуль II. Задачи для самоконтроля	43
Литература.....	47

Подписано в печать 21.08.2023 г.
Формат 60x84 ¹/₁₆. Объем 3 п.л. уч.-изд.л.
Печать офсетная.

Тираж 100 экз. Заказ №17

Отпечатано в типографии И.П. «А.Б.Аязбеков»

г. Бишкек пр. Чуй 215.

тел.:(+996) 554 74-74-67