

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. И. Клындюк, Е. А. Чижова

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением
по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия для практических
и лабораторных занятий по разделу «Химическая кинетика»
для студентов учреждений высшего образования по специальностям
1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов
и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ,
материалов и изделий», 1-48 01 04 «Технология электрохимических
производств», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-47 02 01 «Технология
полиграфических производств», 1-54 01 03 «Физико-химические
методы и приборы контроля качества продукции»*

Минск 2012

УДК 544(076.5)

ББК 24.5я73

К51

Рецензенты:

кафедра химии Белорусского государственного университета
информатики и радиоэлектроники (заведующий кафедрой
доктор химических наук, профессор *И. В. Боднарь*);

кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры физической химии Белорусского
государственного университета *А. А. Савицкий*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Клындюк, А. И.

К51 Физическая химия : учеб.-метод. пособие для практических и лабораторных занятий по разделу «Химическая кинетика» для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств», 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции» / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова. – Минск : БГТУ, 2012. – 125 с.

ISBN 978-985-530-216-3.

В пособии изложены основные понятия химической кинетики, методы кинетического описания простых (необратимых) и сложных реакций, определения порядка реакции, рассмотрено влияние температуры на скорость и константу скорости химической реакции. Приведены примеры решения задач по различным разделам химической кинетики и описан ряд лабораторных работ, направленных на кинетическое исследование реакций разных типов при помощи колориметрии, поляриметрии, кондуктометрии, волюмометрии. Издание содержит различные по содержанию и форме задачи, структурированные по степени сложности с учетом уровня подготовки студентов.

УДК 544(076.5)

ББК 24.5я73

ISBN 978-985-530-216-3

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2012

© Клындюк А. И., Чижова Е. А., 2012

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химическая кинетика – раздел физической химии, в котором химические превращения веществ рассматриваются как процессы, протекающие во времени, изучаются закономерности, определяющие скорость этих превращений, а также их механизмы. Одной из важнейших задач химической кинетики является определение условий, при которых реакции, возможные термодинамически, будут протекать с требуемой скоростью. Практическая ценность кинетических данных состоит в том, что с их помощью можно оптимизировать существующие и разрабатывать новые технологические процессы.

Данное пособие предназначено для проведения практических и лабораторных занятий по разделу «Химическая кинетика» дисциплины «Физическая химия». Пособие состоит из девяти разделов и приложения. В разделах 1–7 изложены основные понятия химической кинетики, методы кинетического описания простых (необратимых) и сложных реакций, методы определения порядка реакций, рассмотрено влияние температуры и иных факторов на скорость и константу скорости химической реакции. Приведены примеры решения задач по различным разделам химической кинетики, а также условия задач разной степени сложности. В разделе 8 подробно рассмотрены различные методики (колориметрия, поляриметрия, кондуктометрия, волюмометрия), применяемые при исследовании кинетики химических реакций, а также используемое при этом оборудование. В разделе 9 дано описание восьми лабораторных работ, целью которых является определение кинетических характеристик химических реакций различных типов. В приложении приведены справочные данные, необходимые при решении задач и выполнении лабораторных работ.

Пособие подготовлено в соответствии с типовой учебной программой по дисциплине «Физическая химия», утвержденной 04.08.2009 г. Министерством образования Республики Беларусь (регистрационный № ТД–I.170/тип). Замечания и предложения по поводу содержания и оформления пособия будут с благодарностью приняты авторами и учтены в дальнейшей работе.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Химическая кинетика представляет собой раздел физической химии, в котором изучаются закономерности протекания химических процессов во времени. Результаты кинетических исследований дают возможность управлять химическими превращениями веществ, интенсифицируя полезные процессы и замедляя нежелательные.

В рамках химической кинетики решаются задачи двух типов: расчет скоростей химических реакций и кинетических кривых (зависимостей концентраций участников реакции от времени – $C_i = f(t)$) (*прямая задача*); установление вида кинетического уравнения на основании кинетических кривых (*обратная задача*).

Рассматриваемые в кинетике реакции разделяют на гомогенные, гетерогенные и топохимические. *Гомогенные* реакции протекают в одной фазе (газовой или жидкой), *гетерогенные* – на границе раздела фаз (например, «газ – твердое тело»). К *топохимическим* относят реакции, связанные с изменением структуры реагирующих твердых тел. В данном пособии мы ограничимся рассмотрением гомогенных реакций.

Различают *простые* (элементарные) и *сложные* реакции. Простая реакция представляет собой одностадийный химический процесс превращения исходных веществ непосредственно в продукты реакции. Сложные реакции многостадийны и состоят из нескольких простых реакций (элементарных стадий), последовательность которых представляет собой *схему*, или *механизм реакции*.

Для простых реакций применимо понятие *молекулярности* (M), под которой понимают число молекул (атомов, ионов), принимающих участие в элементарном акте химической реакции. Элементарные реакции с участием одной, двух и трех молекул называют соответственно *моно-*, *би-* и *тримолекулярными**. Мономолекулярными являются реакции разложения и перегруппировки, би- или тримолекулярными – реакции присоединения, замеще-

*Вероятность одновременного столкновения четырех и более частиц исчезающе мала, поэтому реакции с $M > 3$ в природе не встречаются.

ния или обмена, протекающие как в газовой, так и в жидкой фазе (растворе). В случае сложных реакций можно говорить о молекулярности только отдельных стадий.

Одним из важнейших понятий в химической кинетике является *скорость реакции*. Скорость гомогенной химической реакции по i -му веществу (w_i) определяют как изменение количества молей этого вещества в единицу времени в единице объема:

$$w_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}, [w_i] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (1.1)$$

Если объем системы в ходе протекания химической реакции не изменяется, то скорость реакции определяют как изменение концентрации реагирующего вещества в единицу времени*:

$$w_i = \pm \frac{dC_i}{dt}, [w_i] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (1.2)$$

Для нахождения скорости реакции на основании результатов эксперимента строят *кинетические кривые* – зависимости $C_i = f(t)$, которые для исходных реагентов имеют вид убывающих (рис. 1.1, а, кривая 1), а для продуктов реакции – возрастающих (рис. 1.1, а, кривая 2) функций.

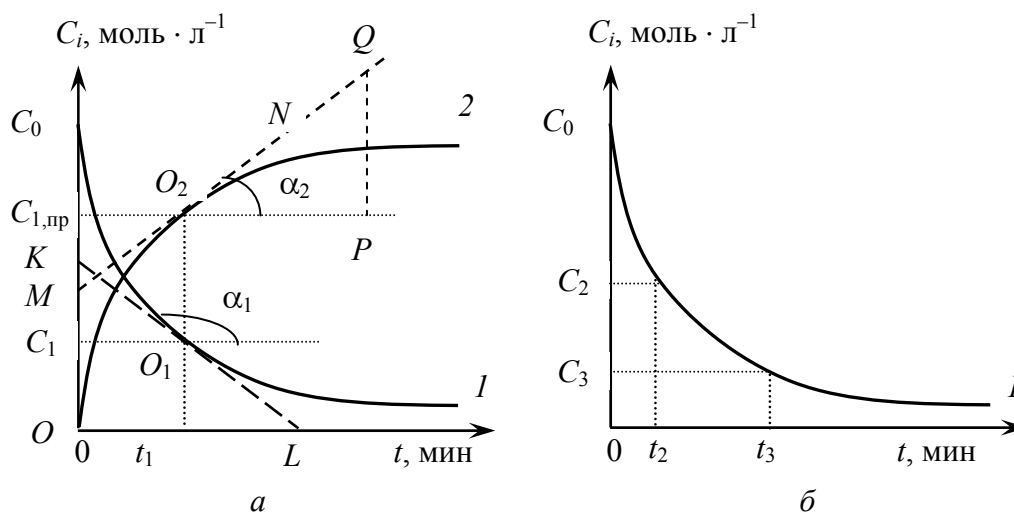


Рис. 1.1. Нахождение истинной (а) и средней (б) скорости химической реакции по кинетическим кривым для исходного реагента (1) и продукта реакции (2)

* Скорость химической реакции – положительная величина ($w_i > 0$), поэтому если за ходом реакции следят по изменению количества (концентрации) исходного реагента, то в уравнениях (1.1), (1.2) ставится знак «-», а если продукта, то знак «+».

Различают *истинную* (w_i) и *среднюю* (\bar{w}_i) скорости реакции, скорость реакции по данному веществу (w_i) и скорость реакции в целом (w). *Истинная скорость* реакции характеризует скорость данной реакции в конкретный момент времени и определяется формулой (1.2). Для нахождения w_i в момент времени t_1 (в который концентрация исходного реагента равна C_1 , а продукта – $C_{1,пр}$) проводят касательную к зависимости от времени концентрации либо исходного реагента (касательная KL к кривой 1 в точке O_1), либо продукта реакции (касательная MN к кривой 2 в точке O_2) и по тангенсу угла наклона этой касательной к положительному направлению оси абсцисс определяют искомую скорость реакции (рис. 1.1, а):

$$w_i = -\operatorname{tg}\alpha_1 = \frac{|KO|}{|OL|} = \frac{|KC_1|}{|C_1O_1|}, \text{ или } w_i = \operatorname{tg}\alpha_2 = \frac{|QP|}{|O_2P|}.$$

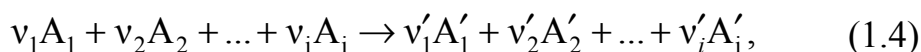
Средняя скорость реакции по веществу i (\bar{w}_i) за данный промежуток времени (Δt) равна отношению изменения концентрации вещества (ΔC_i) к конечному промежутку времени (Δt), в течение которого это изменение произошло:

$$\bar{w}_i = \pm \frac{\Delta C_i}{\Delta t}. \quad (1.3)$$

Так, средняя скорость химической реакции по веществу i в интервале $\Delta t = t_3 - t_2$, определяемая по концентрации исходного реагента (рис. 1.1, б), равна:

$$\bar{w}_i = -\frac{\Delta C_i}{\Delta t} = -\frac{C_{i,3} - C_{i,2}}{t_3 - t_2} = \frac{C_{i,2} - C_{i,3}}{t_3 - t_2}.$$

Для гомогенной реакции, в которой участвует несколько веществ:



скорость реакции, найденная по изменению концентрации одного вещества, в общем случае (если стехиометрические коэффициенты участников реакции различны ($v_1 \neq v_2 \neq \dots \neq v'_1 \neq v'_2 \neq \dots$)) не равна скорости реакции, найденной по изменению концентрации другого реагента:

$$w_{A_1} \neq w_{A_2} \neq \dots \neq w_{A'_1} \neq w_{A'_2} \neq \dots,$$

поскольку различаются изменения концентрации различных реагентов за один и тот же промежуток времени. Чтобы обойти кажущееся несогласие, вводят понятие *скорости реакции в целом*, равной отношению скорости реакции по веществу к стехиометрическому коэффициенту, стоящему перед этим веществом в уравнении химической реакции

$$w = \frac{1}{\nu_i} w_i = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt}. \quad (1.5)$$

Скорость реакции (1.4) через скорости этой же реакции по веществам выражается следующим образом:

$$w = -\frac{1}{\nu_1} \frac{dC_{A_1}}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu'_1} \frac{dC_{A'_1}}{dt} = \dots, \quad w = \frac{1}{\nu_1} w_{A_1} = \dots = \frac{1}{\nu'_1} w_{A'_1} = \dots$$

Скорость реакции в целом (w) равна скорости реакции по веществу (w_i), если его стехиометрический коэффициент равен единице ($\nu_i = 1$).

В общем случае гомогенные химические реакции являются обратимыми, т. е. протекают одновременно в двух направлениях (прямом и обратном), при этом суммарная скорость реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакций. Если скорость прямой реакции намного больше скорости обратной (или наоборот), то такие реакции можно рассматривать как кинетически необратимые (односторонние).

Согласно *основному постулату химической кинетики (закону действующих масс, или закону Гульдберга – Вааге)*, скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени. Для реакции (1.4) основной постулат химической кинетики имеет вид

$$w = k C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots C_{A_i}^{n_i}, \quad (1.6)$$

где k – константа скорости химической реакции; $C_{A_1}, C_{A_2}, \dots, C_{A_i}$ – текущие концентрации реагентов A_1, A_2, \dots, A_i ; n_1, n_2, \dots, n_i – *частные порядки реакции* по веществам A_1, A_2, \dots, A_i .

Сумма частных порядков реакции называется *общим (полным) порядком* реакции (n):

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i. \quad (1.7)$$

Как частные, так и общий порядок реакции могут быть целыми и дробными, положительными и отрицательными (а также равными нулю), в общем случае величина частного порядка по веществу не равна стехиометрическому коэффициенту перед этим веществом в уравнении реакции. Равенство $v_i = n_i$ наблюдается только в том случае, если уравнение реакции записано в соответствии с ее механизмом (молекулярностью). Порядок простой химической реакции соответствует ее молекулярности. Так, порядок простых мономолекулярных реакций равен единице, бимолекулярных – двум.

Иногда говорят о *кажущемся порядке*, или *псевдопорядке*, реакции. Такой порядок формально наблюдают тогда, когда в ходе реакции концентрации одного или нескольких веществ остаются практически неизменными. Например, реакция



в общем случае ($C_A \neq C_B$) имеет порядок $n = n_A + n_B$ и основной постулат химической кинетики для нее записывается как

$$w = k C_A^{n_A} C_B^{n_B}. \quad (1.9)$$

Если же данная реакция протекает при условиях $C_A \ll C_B$ (что на практике достигается уже в случае десятикратного избытка вещества В), то вследствие значительного избытка вещества В его концентрация в ходе реакции остается практически неизменной ($C_B \approx \text{const}$), и уравнение (1.9) превращается в соотношение

$$w = k' C_A^{n_A}, \quad (1.10)$$

где $k' = k C_B^{n_B}$ – так называемая псевдоконстанта скорости реакции.

В этом случае общий порядок реакции (1.8) оказывается равен ее частному порядку по компоненту А: $n' \approx n_A$, который называют кажущимся или псевдопорядком реакции.

Выражая из (1.6) константу скорости химической реакции (k):

$$k = \frac{w}{C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots C_{A_i}^{n_i}}, \quad [k] = \frac{[w]}{[C]^n}, \quad (1.11)$$

легко увидеть, что по физическому смыслу k численно равна скорости химической реакции, если текущие концентрации всех ее

участников равны единице. Поэтому константу скорости иногда называют *удельной скоростью* химической реакции.

Как видно из (1.11), размерность константы скорости химической реакции связана с размерностями w и C . Если выражать время в секундах, а концентрацию реагентов в моль \cdot л⁻¹, то оказывается, что

$$[K] = (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{1-n} \cdot \text{с}^{-1}$$

или, в общем случае

$$[K] = [\text{концентрация}]^{1-n} \cdot [\text{время}]^{-1}.$$

Размерность константы скорости реакции зависит от порядка реакции n , поэтому константы скоростей реакций различных порядков сравнивать не имеет смысла. Скорости же реакций различного порядка имеют одинаковую размерность и их можно сопоставлять.

Скорость газофазной реакции можно выразить не через текущие концентрации, а через текущие парциальные давления реагентов:

$$w_i = \pm \frac{dp_i}{dt}, [w_i] = [\text{давление}] \cdot [\text{время}]^{-1}. \quad (1.12)$$

Основной постулат химической кинетики для газофазной реакции, протекающей по уравнению (1.4), записывается в виде

$$w = k p_{A_1}^{n_1} p_{A_2}^{n_2} \dots p_{A_i}^{n_i}, \quad (1.13)$$

$$[k] = [\text{давление}]^{1-n} \cdot [\text{время}]^{-1}.$$

Скорость гомогенной химической реакции зависит от природы и концентраций (парциальных давлений) реагентов, температуры, давления (для жидкофазных эта зависимость выражена слабо ввиду малой сжимаемости жидкостей), наличия (и концентрации) катализатора (или ингибитора)* и иных факторов (для реакций, протекающих в растворах, от природы растворителя).

Константа скорости химической реакции не зависит от концентраций (парциальных давлений) участников реакции и зависит

* *Катализатор* ускоряет, а *ингибитор* замедляет химическую реакцию; при этом в ходе химической реакции эти вещества не изменяются и после проведения реакции могут быть извлечены из реакционной системы для дальнейшего использования.

от всех остальных параметров, влияющих на скорость химической реакции. Величина k' зависит от концентрации участника реакции В, поэтому k' и называется псевдоконстантой скорости реакции.

Совмещая уравнения (1.2) и (1.6), получим выражение

$$\pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_{A_i}}{dt} = w = k C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots C_{A_i}^{n_i}, \quad (1.14)$$

которое в случае $\nu_i = 1$ и выраженное через скорость убыли концентрации исходного реагента имеет вид

$$-\frac{dC_{A_i}}{dt} = k C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots C_{A_i}^{n_i}. \quad (1.15)$$

Уравнение (1.15) называют *кинетическим уравнением* необратимой реакции *в дифференциальной форме* или *дифференциальной формой записи кинетического уравнения* необратимой реакции.

1.1. Примеры

Пример 1. Скорость образования аммиака (NH_3) в реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ равна $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$. Чему равны скорость реакции и скорость расходования H_2 ?

Решение. В соответствии с уравнением (1.5), скорость реакции в целом равна

$$w = \frac{1}{\nu_{\text{NH}_3}} w_{\text{NH}_3} = \frac{1}{\nu_{\text{NH}_3}} \frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{2} = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Из этого же уравнения следует, что

$$w_{\text{H}_2} = \frac{\nu_{\text{H}_2}}{\nu_{\text{NH}_3}} w_{\text{NH}_3} = \frac{3}{2} \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Пример 2. В реакции 2-го порядка $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$ начальные концентрации участников веществ А и В равны 0,5 и 0,8 моль \cdot л $^{-1}$ соответственно. При $C_{\text{A}} = 0,4$ моль \cdot л $^{-1}$ скорость реакции составляет $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$. Рассчитать константу скорости реакции и скорость реакции при $C_{\text{B}} = 0,5$ моль \cdot л $^{-1}$.

Решение. По закону действующих масс, в любой момент времени скорость рассматриваемой реакции равна

$$w = kC_A C_B.$$

Если концентрация вещества А (C_A) составляет $0,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, значит, прореагировало по $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ веществ, и $C_B = 0,7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Константа скорости реакции равна

$$k = \frac{w}{C_A C_B} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{0,4 \cdot 0,7} = 4,29 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

К моменту времени, когда $C_B = 0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, прореагировало по $0,3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ веществ, поэтому $C_A = 0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а скорость реакции при этих условиях равна

$$w = kC_A C_B = 4,29 \cdot 10^{-2} \cdot 0,2 \cdot 0,5 = 4,29 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

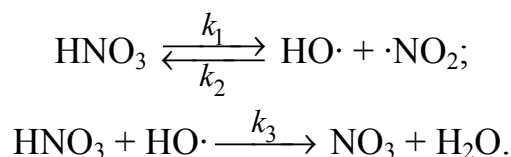
Пример 3. Описать механизм реакции разложения азотной кислоты (HNO_3), составив уравнения элементарных стадий, если эта реакция описывается следующими кинетическими уравнениями:

$$\frac{dC_{\text{HNO}_3}}{dt} = -k_1 C_{\text{HNO}_3} + k_2 C_{\text{HO}\cdot} C_{\cdot\text{NO}_2} - k_3 C_{\text{HO}\cdot} C_{\text{HNO}_3};$$

$$\frac{dC_{\text{HO}\cdot}}{dt} = k_1 C_{\text{HNO}_3} - k_2 C_{\text{HO}\cdot} C_{\cdot\text{NO}_2} - k_3 C_{\text{HO}\cdot} C_{\text{HNO}_3};$$

$$\frac{dC_{\cdot\text{NO}_3}}{dt} = k_3 C_{\text{HO}\cdot} C_{\text{HNO}_3}.$$

Решение. Судя по числу констант скорости, механизм реакции включает три элементарные стадии; в первой реакции происходит разложение HNO_3 на $\text{HO}\cdot$ и $\cdot\text{NO}_2$, во второй, обратной первой, HNO_3 образуется из $\text{HO}\cdot$ и $\cdot\text{NO}_2$, в третьей HNO_3 реагирует с $\text{HO}\cdot$ с образованием $\cdot\text{NO}_3$. Полный механизм реакции можно записать в виде:



1.2. Задачи

1. Записать выражения для скорости реакции разложения метана $\text{CH}_{4,\text{газ}} \rightarrow \text{C}_{\text{граф}} + \text{H}_{2,\text{газ}}$ через парциальные давления метана и водорода.

2. Какие из перечисленных величин могут принимать: а) отрицательные; б) дробные значения: скорость реакции, константа скорости реакции, порядок реакции, молекулярность реакции, стехиометрический коэффициент?

3. Записать выражения для закона действующих масс в случае элементарных реакций 0, 1, 2 и 3-го порядков.

4. Во сколько раз увеличатся скорости прямой и обратной реакций $\text{A} \rightleftharpoons 2\text{B}$ в газовой фазе при увеличении давления в два раза?

5. Определить общий порядок сложной реакции, если константа скорости реакции имеет размерность $\text{л}^{1,5} \cdot \text{моль}^{-1,5} \cdot \text{с}^{-1}$.

6. Скорость реакции 2-го порядка $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$ составляет $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при концентрациях веществ А и В 0,8 и 0,9 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ соответственно. Рассчитать константу скорости реакции.

7. В реакции 3-го порядка $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{D}$ начальные концентрации веществ А и В равны, соответственно, 0,5 и 0,6 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Скорость реакции равна $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $C_{\text{A}} = 0,45 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Рассчитать константу скорости реакции и скорость реакции при $C_{\text{B}} = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

8. Может ли скорость сложной реакции зависеть от концентрации продуктов реакции?

9. В реакции 2-го порядка $\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{D}$ начальные концентрации веществ А и В составляют 1,2 и 1,6 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ соответственно. Определить, во сколько раз скорость реакции при $C_{\text{A}} = 0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ меньше начальной скорости (при $C_{\text{A}} = C_{0,\text{A}}$).

10. При изучении гидролиза (инверсии) сахарозы ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) были получены следующие данные:

| t , мин | 0 | 30 | 90 | 130 | 180 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| $C_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ | 0,500 | 0,451 | 0,363 | 0,315 | 0,267 |

Рассчитать: а) начальную скорость реакции; б) среднюю скорость за 90 мин (от начала реакции); в) среднюю скорость в интервале концентраций 0,451–0,363 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$; г) среднюю скорость реакции через 45 мин от начала реакции.

11. При анализе термического разложения хлорэтана (C_2H_5Cl) на этан (C_2H_4) и хлороводород (HCl) $C_2H_5Cl_{\text{газ}} \rightarrow C_2H_{4,\text{газ}} + HCl_{\text{газ}}$ при $T = 746 \text{ K}$ получены следующие экспериментальные данные:

| $t, \text{ мин}$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 8 | 16 |
|---|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $C_{C_2H_5Cl},$ моль \cdot л $^{-1}$ | 0,100 | 0,0975 | 0,0951 | 0,0928 | 0,0905 | 0,0819 | 0,0670 |

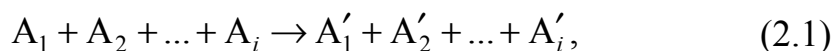
Рассчитать: а) начальную скорость реакции; б) истинную скорость реакции через 3 мин после начала реакции; в) среднюю скорость реакции через 6 мин после начала реакции; г) среднюю скорость реакции за 16 мин.

12. Для тримолекулярной реакции $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ предложен следующий механизм: $2NO \rightleftharpoons (NO)_2$ (k_1, k_{-1}), $(NO)_2 + O_2 \rightarrow 2NO_2$ (k_2). Записать кинетические уравнения, описывающие зависимость концентраций всех участвующих в реакции веществ от времени.

13. Скорость газофазной реакции описывается следующим уравнением: $w = kC_A^2C_B$. При каком соотношении между концентрациями (парциальными давлениями) веществ А и В скорость реакции будет максимальной при фиксированном общем давлении?

2. КИНЕТИКА НЕОБРАТИМЫХ (ОДНОСТОРОННИХ) РЕАКЦИЙ

Реакции описывают кинетическим уравнением, с помощью которого можно рассчитать константу скорости химической реакции, а также концентрации участников реакции в любой момент времени. Ниже будет рассмотрено применение уравнения (1.6) к реакциям типа



в которых стехиометрические коэффициенты для всех реагирующих веществ равны единице. При этом $w_i = w$, т. е. скорости реакции по различным компонентам равны скорости реакции в целом.

Реакция 0-го порядка. Для необратимой реакции 0-го порядка ($n = 0$) типа $A \rightarrow B$ кинетическое уравнение в дифференциальной форме имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_0 C_A^0 = k_0, \quad (2.2)$$

где k_0 – константа скорости необратимой реакции 0-го порядка.

Интегральные формы кинетического уравнения для необратимой реакции 0-го порядка имеют вид:

$$C_A = C_{0,A} - k_0 t; \quad (2.3)$$

$$k_0 = \frac{1}{t}(C_{0,A} - C_A). \quad (2.4)$$

Нулевой порядок реакции означает отсутствие зависимости скорости реакции ($w = -dC_A / dt$) от концентрации реагирующего вещества (C_A), что возможно, если концентрация реагента поддерживается постоянной (например, в насыщенном растворе вещества, контактирующем с избытком этого нерастворившегося вещества) или скорость реакции определяется не концентрацией реагирующего вещества, которая очень велика и в ходе реакции практически не изменяется, а иными факторами – концентрацией катализатора (при гомогенном катализе) или фермента (при фер-

ментативном катализе), количеством поглощенного света (для фотохимических реакций) и др.

Важной кинетической характеристикой химической реакции является *время (период) полупревращения*, или *время (период) полураспада* $\tau_{1/2}$ данного исходного вещества, т. е. время, в течение которого концентрация исходного вещества уменьшается в два раза: если $t = \tau_{1/2}$, то $C_A = C_{0,A} / 2$. Формулу для расчета времени полупревращения $\tau_{1/2}$ необратимой реакции 0-го порядка имеет вид

$$\tau_{1/2} = \frac{C_{0,A}}{2k_0}. \quad (2.5)$$

Реакция 1-го порядка. Скорость реакции типа $A \rightarrow B$ прямо пропорциональна концентрации исходного реагента А:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A, \quad (2.6)$$

где k_1 – константа скорости необратимой реакции 1-го порядка.

Интегральные формы кинетического уравнения для необратимой реакции 1-го порядка имеют вид:

$$\ln C_A = \ln C_{0,A} - k_1 t, \quad (2.7)$$

$$C_A = C_{0,A} e^{-k_1 t}, \quad (2.8)$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = -\frac{1}{t} \ln(1 - \alpha_A), \quad (2.9)$$

где $\alpha_A = \frac{\Delta C_A}{C_{0,A}} = \frac{C_{0,A} - C_A}{C_{0,A}}$ – степень превращения вещества А.

Удобство уравнения (2.9) состоит в том, что с его помощью можно описывать кинетику необратимой реакции 1-го порядка в случае, когда концентрация исходного реагента А неизвестна.

Период полупревращения реакции 1-го порядка находят по формуле

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}. \quad (2.10)$$

Помимо времени полупревращения ($\tau_{1/2}$), при описании кинетики химических реакций используют так называемое *характеристическое время* (время частичного прореагирования) τ_α , т. е.

время, за которое степень превращения исходного реагента А составит α_A . Так, время, за которое в ходе реакции 1-го порядка вещество А прореагирует на 99%, можно рассчитать при помощи уравнения (2.11):

$$\tau_{0,99} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-0,99} = \frac{1}{k_1} \ln 100 = \frac{4,606}{k_1}. \quad (2.11)$$

Реакция 2-го порядка. Для необратимой реакции 2-го порядка ($n = 2$) типа $2A \rightarrow B$ или $A + B \rightarrow D$ при равенстве начальных концентраций исходных реагентов А и В ($C_{0,A} = C_{0,B}$) кинетическое уравнение в дифференциальной форме имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2, \quad (2.12)$$

где k_2 – константа скорости необратимой реакции 2-го порядка.

Решение уравнение (2.12) записывают в формах:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{0,A}} + k_2 t; \quad (2.13)$$

$$C_A = \frac{C_{0,A}}{1 + C_{0,A} k_2 t}; \quad (2.14)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0,A}} \right) = \frac{1}{t} \frac{C_{0,A} - C_A}{C_A C_{0,A}}. \quad (2.15)$$

Выражение для периода полупревращения реакции имеет вид

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_{0,A} k_2}. \quad (2.16)$$

Если при протекании необратимой реакции 2-го порядка ($n = 2$) типа $A + B \rightarrow D + E$ начальные концентрации исходных реагентов А и В различны ($C_{0,A} \neq C_{0,B}$), то реакция имеет 1-й порядок по веществу А ($n_A = 1$) и 1-й порядок по веществу В ($n_B = 1$), а ее кинетическое уравнение в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{dC_x}{dt} = k_2 C_A C_B, \quad (2.17)$$

где $C_x = C_{0,A} - C_A = C_{0,B} - C_B$ – концентрация любого из образовавшихся к моменту времени t продуктов реакции (D или E).

Интегрируя по частям уравнение (2.17), получим кинетическое уравнение в интегральной форме (2.18) для необратимой реакции 2-го порядка при различных начальных концентрациях исходных реагентов А и В ($C_{0,A} \neq C_{0,B}$):

$$k_2 t = \frac{1}{C_{0,A} - C_{0,B}} \ln \frac{C_{0,B} C_A}{C_{0,A} C_B}. \quad (2.18)$$

В данном случае также можно говорить о времени полупревращения, однако таких времен будет два: $\tau_{1/2,A} \neq \tau_{1/2,B}$.

Реакция 3-го порядка. Дифференциальная форма записи кинетического уравнения необратимой реакции 3-го порядка ($n = 3$) типа $3A \rightarrow E$ либо $A + B + D \rightarrow E + F$ при равенстве начальных концентраций исходных реагентов ($C_{0,A} = C_{0,B} = C_{0,D}$) записывается как

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_A^3, \quad (2.19)$$

где k_3 – константа скорости необратимой реакции 3-го порядка.

Решения уравнения (2.19) имеют вид:

$$\frac{1}{C_A^2} = \frac{1}{C_{0,A}^2} + 2k_3 t; \quad (2.20)$$

$$C_A = \frac{C_{0,A}}{\sqrt{1 + 2k_3 t C_{0,A}^2}}; \quad (2.21)$$

$$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{0,A}^2} \right) = \frac{1}{2t} \frac{C_{0,A}^2 - C_A^2}{C_A^2 C_{0,A}^2}, \quad (2.22)$$

а период полупревращения необратимой реакции 3-го порядка рассчитывается по формуле

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2} \frac{1}{C_{0,A}^2 k_3}. \quad (2.23)$$

Реакция n -го порядка. Кинетическое уравнение в дифференциальной форме при условии равенства начальных концентраций всех исходных реагентов ($C_{0,i} = C_{0,A}$) в данном случае имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_n C_A^n, \quad (2.24)$$

где k_n – константа скорости необратимой реакции n -го порядка.

Интегральные формы кинетического уравнения для необратимой реакции n -го порядка имеют вид:

$$\frac{1}{C_A^{n-1}} = \frac{1}{C_{0,A}^{n-1}} + (n-1)k_n t; \quad (2.25)$$

$$C_A = \frac{C_{0,A}}{\sqrt[n-1]{1 + (n-1)k_n t C_{0,A}^{n-1}}}; \quad (2.26)$$

$$k_n = \frac{1}{(n-1)t} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{0,A}^{n-1}} \right) = \frac{1}{(n-1)t} \frac{C_{0,A}^{n-1} - C_A^{n-1}}{C_A^{n-1} C_{0,A}^{n-1}}, \quad (2.27)$$

а время полупревращения можно рассчитать по уравнению

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n (n-1) C_{0,A}^{n-1}}. \quad (2.28)$$

2.1. Примеры

Пример 1. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{14}C – 5730 лет. При археологических раскопках обнаружено изделие из древесины, содержание изотопа ^{14}C в котором составило 85% от нормального. Определить возраст находки.

Решение. Радиоактивный распад протекает необратимо и описывается кинетическим уравнением 1-го порядка. В соответствии с уравнением (2.10), константа скорости равна $k_1 = \ln 2 / \tau_{1/2}$. Возраст изделия можно определить из уравнения (2.9) с учетом того, что $C_A = 0,85 C_{0,A}$:

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = \frac{\tau_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = \frac{\tau_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{1}{0,85} = 1344 \text{ года.}$$

Пример 2. В результате реакции 2-го порядка $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{НСООН} + \text{H}_2\text{O}$ образуется муравьиная кислота (НСООН). Начальные концентрации перекиси водорода (H_2O_2) и формальдегида (CH_2O) одинаковы и составляют $0,6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Через 50 мин после начала реакции прорегировало $0,35 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ H_2O_2 . Рассчитать константу скорости реакции (k_2), величину пе-

риода полупревращения ($\tau_{1/2}$), а также определить время, за которое реакция завершится на 95%.

Решение. Константу скорости реакции 2-го порядка, протекающей при условии $C_{0,A} = C_{0,B}$, можно найти из уравнения (2.15) с учетом того, что $C_{0,A} = 0,6$ моль \cdot л $^{-1}$, а $C_A = (0,6 - 0,35) = 0,25$ моль \cdot л $^{-1}$:

$$k_2 = \frac{1}{50} \left(\frac{1}{0,25} - \frac{1}{0,60} \right) = 0,0467 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Величину $\tau_{1/2}$ в этом случае определяем по формуле (2.16):

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{0,60 \cdot 0,0467} = 35,69 \text{ мин}.$$

Если реакция завершается на 95%, значит, текущая концентрация исходных реагентов будет составлять 5% от начальной: $C_A = 0,05C_{0,A} = 0,05 \cdot 0,60 = 0,03$ моль \cdot л $^{-1}$. Для определения времени, к которому концентрации перекиси водорода и муравьиного альдегида (CH_2O) уменьшатся до этой величины, воспользуемся выражением (2.15), выразив из него время:

$$t = \frac{1}{k_2} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0,A}} \right) = \frac{1}{0,0467} \left(\frac{1}{0,03} - \frac{1}{0,60} \right) = 678,1 \text{ мин} = 11,3 \text{ ч}.$$

Пример 3. Реакция 2-го порядка $A + B \rightarrow D + E$ протекает в растворе, при этом начальные концентрации исходных реагентов составляют: $C_{0,A} = 0,06$ моль \cdot л $^{-1}$, $C_{0,B} = 0,08$ моль \cdot л $^{-1}$. Через 25 мин концентрация вещества А уменьшилась до 0,04 моль \cdot л $^{-1}$. Определить константу скорости реакции и периоды полупревращения (образования или распада) веществ А, В, D и E.

Решение. Если реакция 2-го порядка протекает при условии, что $C_{0,A} \neq C_{0,B}$, то величина константы скорости этой реакции может быть рассчитана по уравнению (2.18):

$$k_2 = \frac{1}{t(C_{0,A} - C_{0,B})} \ln \frac{C_{0,B}C_A}{C_{0,A}C_B}.$$

Через $t = 25$ мин прореагирует по $0,06 - 0,04 = 0,02$ моль \cdot л $^{-1}$ веществ А и В, поэтому текущая концентрация вещества В составит $0,08 - 0,02 = 0,06$ моль \cdot л $^{-1}$. Подставляя эти значения в приведенное выше уравнение, определяем значение k_2 :

$$k_2 = \frac{1}{25 \cdot (0,06 - 0,08)} \ln \frac{0,08 \cdot 0,04}{0,06 \cdot 0,06} =$$

$$= 0,236 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Вещество А в реакции находится в недостатке, поэтому период его полураспада равен периодам полубразования веществ D и E и соответствует превращению $0,03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ веществ А и В:

$$\tau_{1/2,A} = \tau_{1/2,D} = \tau_{1/2,E} = \frac{1}{0,236 \cdot (0,06 - 0,08)} \ln \frac{0,08 \cdot 0,03}{0,06 \cdot 0,05} = 47,28 \text{ мин.}$$

Период полураспада вещества В соответствует превращению $0,04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ веществ А и В:

$$\tau_{1/2,B} = \frac{1}{0,236 \cdot (0,06 - 0,08)} \ln \frac{0,08 \cdot 0,02}{0,06 \cdot 0,04} = 85,90 \text{ мин.}$$

Как видно, $\tau_{1/2,A} < \tau_{1/2,B}$, поскольку $C_{0,A} < C_{0,B}$.

Пример 4. Для реакции 2-го порядка $A + B \rightarrow D + E$ константа скорости составляет $0,8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Определить время, за которое исходное вещество А прореагирует на 95% при различных начальных условиях протекания реакции: а) $C_{0,A} = C_{0,B} = 0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; б) $C_{0,A} = 0,3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C_{0,B} = 0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; в) $C_{0,A} = 0,002 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C_{0,B} = 0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Решение. В то время как на величину константы скорости химической реакции не влияют значения концентраций участников реакции, кинетическое описание реакции зависит от соотношения начальных концентраций реагирующих веществ. Различают три случая: 1) $C_{0,A} = C_{0,B}$ (концентрации участников реакции одинаковы); 2) $C_{0,A} \neq C_{0,B}$ (концентрации реагентов различаются, но не очень сильно); 3) $C_{0,A} \ll C_{0,B}$ (концентрации реагирующих веществ сильно различаются).

Концентрацию вещества А, соответствующую заданной степени превращения ($\alpha_A = 95\%$), находим из уравнения

$$C_A = C_{0,A}(1 - \alpha_A).$$

В соответствии с условием задачи она составит $0,025$, $0,015$ и $0,0001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ для случаев 1, 2 и 3 соответственно.

Время, за которое концентрация вещества А уменьшится до найденного выше значения, в различных случаях рассчитывается по-разному. Если $C_{0,A} = C_{0,B}$ (случай 1), то при расчете используем формулу (2.15):

$$t = \frac{1}{k_2} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0,A}} \right) = \frac{1}{0,8} \left(\frac{1}{0,025} - \frac{1}{0,5} \right) = 47,5 \text{ мин.}$$

Если начальные концентрации участников реакции отличаются незначительно ($C_{0,A} \neq C_{0,B}$, случай 2), то следует применять выражение (2.18):

$$t = \frac{1}{k_2(C_{0,A} - C_{0,B})} \ln \frac{C_{0,B}C_A}{C_{0,A}C_B} = \frac{1}{0,8(0,3 - 0,5)} \ln \frac{0,5 \cdot 0,015}{0,3 \cdot 0,215} = 13,5 \text{ мин.}$$

Решение задачи для случая 3, в принципе, должно проводиться тем же способом, что и в случае 2 ($C_{0,A} \neq C_{0,B}$):

$$t = \frac{1}{k_2(C_{0,A} - C_{0,B})} \ln \frac{C_{0,B}C_A}{C_{0,A}C_B} = \frac{1}{0,8(0,002 - 0,5)} \ln \frac{0,5 \cdot 0,0001}{0,002 \cdot 0,4981} = 7,5 \text{ мин.}$$

На практике, однако, расчеты можно сильно упростить, приняв, что концентрация вещества В в ходе реакции практически не изменяется вследствие того, что это вещество находится в большом избытке ($C_{0,A} \ll C_{0,B}$). Кинетика реакции в этом случае может быть описана уравнением псевдопервого порядка:

$$k't = \ln \frac{C_{0,A}}{C_A},$$

где $k' = k_2C_{0,B}$ – так называемая псевдоконстанта скорости реакции, величину которой легко рассчитать:

$$k' = k_2C_{0,B} = 0,8 \cdot 0,5 = 0,4 \text{ мин}^{-1}.$$

Подставляя это значение в уравнение для реакции псевдопервого порядка, получим

$$t = \frac{1}{0,4} \ln \frac{0,002}{0,0001} = 7,5 \text{ мин,}$$

что совпадает с результатом, полученным выше при использовании формулы (2.18).

2.2. Задачи

1. Разложение иодоводорода $\text{HI}_{\text{газ}} = 1/2\text{H}_{2,\text{газ}} + 1/2\text{I}_{2,\text{газ}}$ на поверхности золота – реакция 0-го порядка. За 1,0 с концентрация иодоводорода уменьшилась от 0,335 до 0,285 моль \cdot л⁻¹. Рассчитать константу скорости реакции и период полупревращения, если начальная концентрация HI составляет 0,4 моль \cdot л⁻¹.

2. Реакция 1-го порядка за 8 мин протекает на 30%. Определить время, за которое она пройдет на 99%.

3. Период полураспада радиоактивного изотопа ¹³⁷Cs, который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии, – 29,7 лет. Через какое время количество этого изотопа составит 2% от исходного?

4. Изотоп ¹³¹I, который применяют для лечения опухолей, имеет период полураспада 8,1 сут. Какое время должно пройти, чтобы количество радиоактивного иода в организме больного уменьшилось в 100 раз?

5. Период полураспада радиоактивного изотопа ⁹⁰Sr, который попадает в атмосферу при ядерных испытаниях, – 28,1 года. Предположим, что организм новорожденного ребенка поглотил 1,5 мг этого изотопа. Если считать, что стронций не выводится из организма, то какое его количество останется в теле человека через: а) 18 лет; б) 70 лет?

6. Константа скорости необратимой реакции 1-го порядка (A → B) равна 1,5 мин⁻¹, а начальная концентрация вещества A составляет 0,75 моль \cdot л⁻¹. Определить время полупревращения данной реакции, а также найти концентрацию вещества B через 10 мин после начала реакции ($C_{0,B} = 0$).

7. В каком количественном соотношении находятся константы скоростей двух реакций 1-го порядка, если известно, что период полупревращения первой реакции в 5 раз больше, чем второй?

8. Константа скорости реакции $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ составляет $2,5 \cdot 10^{-5}$ с при 600 К. Сколько процентов SO_2Cl_2 разложится при выдерживании его в течении 2 ч при этой температуре?

9. Превращение перекиси бензоила в диэтиловый эфир протекает по реакции 1-го порядка. При 333 К за 10 мин прореагировало 75% перекиси бензоила. Найти константу скорости. Рассчитать, сколько исходного вещества останется в системе через 15 мин после начала реакции.

10. Рассчитать константу скорости реакции инверсии (гидролиза) сахарозы (реакция 1-го порядка), если угол вращения плоскости поляризации света с течением времени меняется следующим образом:

| | | | |
|--------------|-------|------|----------|
| t , мин | 0 | 176 | ∞ |
| α , ° | 25,16 | 5,46 | -8,38 |

11. В реакции $A + B \rightarrow C$ при равных начальных концентрациях исходных реагентов через 1 ч прореагировало 75% вещества А. Сколько процентов вещества А останется в системе через 2 ч после начала реакции, если реакция имеет: а) 1-й порядок по А и 0-й по В; б) 1-й порядок по А и 1-й порядок по В; в) 0-й порядок по А и 0-й порядок по В?

12. Константа скорости реакции омыления этилацетата гидроксидом натрия $CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ составляет $6,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Сколько процентов эфира прореагирует за 20 мин, если начальные концентрации щелочи и эфира одинаковы и составляют $0,04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$?

13. Реакция $A + B \rightarrow D$ протекает по 2-му порядку. Если исходные концентрации веществ равны, то реакция за 500 с проходит на 20%. За какое время она пройдет на 60%?

14. При смешении равных объемов одномолярных растворов H_2O_2 и CH_2O (реакция 2-го порядка) через 2 ч прореагировало 90% исходных веществ. Сколько времени потребуется для того, чтобы реакция прошла до той же глубины, если исходные растворы H_2O_2 и CH_2O разбавить в 10 раз, а затем смешать?

15. Константа скорости реакции омыления этилового эфира уксусной кислоты щелочью при 283 К равна $2,38 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Определить время разложения эфира наполовину, если 1 л 0,05 М раствора эфира смешать с 1 л 0,1 М раствора щелочи.

16. Газофазная реакция $2A \rightarrow B$ имеет 2-й порядок по А и протекает при постоянных объеме и температуре с периодом полупревращения, равным 45 мин. Если начальное давление вещества А равно 1 атм, а вещество В в системе отсутствует, то каковы будут парциальные давления веществ А и В, а также общее давление в системе через 1, 2, 5 ч после начала реакции?

17. Какая из реакций – 0, 1, 2 или 3-го порядка – закончится быстрее, если начальные концентрации всех участников реакции

равны $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и все константы скорости реакции, выраженные через $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}$, равны 1?

18. Вещество А смешали с веществами В и D в равных концентрациях $0,6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Через 15 мин в системе осталось 40% вещества А. Сколько его останется через 40 мин, если реакция имеет: а) 0-й; б) 1-й; в) 2-й; г) 3-й общий порядок?

19. Реакция $A + 2B \rightarrow D$ описывается уравнением 3-го порядка. Рассчитать константу скорости этой реакции и величину периода полупревращения, если известно, что начальные концентрации веществ А и В одинаковы и составляют $0,75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а через 1,5 ч после начала реакции концентрация вещества А составила $0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$?

3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ И КОНСТАНТУ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Скорость большинства реакций при увеличении температуры возрастает, поскольку увеличивается энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении частиц произойдет химическое превращение. Для описания влияния температуры на скорость и константу скорости химической реакции в химической кинетике используют два основных соотношения – правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа, при возрастании температуры на 10 К скорость (и константа скорости) химической реакции увеличивается в 2–4 раза (3.1):

$$\frac{w_{T+10}}{w_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4 = \gamma, \quad (3.1)$$

где γ – температурный коэффициент скорости химической реакции, или *температурный коэффициент Вант-Гоффа*.

Величину γ можно найти по величинам констант скорости химической реакции при двух температурах T_1 и T_2 (3.2):

$$\gamma^p = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \text{ где } p = \frac{T_2 - T_1}{10}. \quad (3.2)$$

Правило Вант-Гоффа применимо для ограниченного ряда реакций и при невысоких температурах (коэффициент γ уменьшается с ростом температуры). Более точную зависимость скорости (и константы скорости) химической реакции от температуры выражает *уравнение Аррениуса*, дифференциальная форма которого имеет вид

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}, \quad (3.3)$$

откуда легко перейти к интегральным формам уравнения Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}; \quad (3.4)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T}, \quad (3.5)$$

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (3.6)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры, а определяется природой реакции; E_A – энергия активации химической реакции, Дж · моль⁻¹; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹; k – константа скорости химической реакции.

Энергия активации (E_A) представляет собой минимальную избыточную энергию по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре (в расчете на 1 моль), которой должны обладать реагирующие молекулы, чтобы при их столкновении произошла химическая реакция. Физический смысл E_A можно пояснить с помощью схем изменения энергии системы при переходе из начального (исходные реагенты) в конечное (продукты реакции) состояние (рис. 3.1).

Согласно современным теориям химической кинетики, превращение исходных реагентов (ИР) в продукты реакции (ПР) протекает через промежуточное состояние – активированный комплекс (АК); в этом состоянии энергия системы максимальна. Для того чтобы прошла прямая реакция, молекулы реагирующих веществ должны преодолеть энергетический барьер, перейдя от ИР к ПР через АК. Для этого молекулы должны обладать избытком энергии $E_{A,1}$, который представляет собой энергию активации прямой реакции. Для протекания обратной реакции (перехода веществ из ПР в ИР) молекулы ПР должны преодолеть энергетический барьер $E_{A,2}$, представляющий собой энергию активации обратной реакции. Разность между суммой энергий продуктов реакции (ПР) и суммой энергий исходных реагентов (ИР) при $p = \text{const}$ представляет собой тепловой эффект химической реакции, которая может протекать экзотермически ($\Delta H < 0$), если в ходе реакции энергия веществ уменьшается (рис. 3.1, а), или эндотермически ($\Delta H > 0$), если в ходе реакции энергия веществ увеличивается (рис. 3.1, б).

Как видно из рис. 3.1, энергии активации прямой ($E_{A,1}$) и обратной ($E_{A,2}$) реакций и суммарный тепловой эффект химической реакции (ΔH) связывает следующее соотношение:

$$\Delta H = E_{A,1} - E_{A,2}, \quad (3.7)$$

т. е. тепловой эффект химической реакции представляет собой разность между энергиями активации прямой и обратной реакций. Для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) $E_{A,1} < E_{A,2}$, и прямая реакция протекает с меньшими энергетическими затруднениями, чем обратная. Для эндотермических реакций ($\Delta H > 0$) ситуация противоположна: $E_{A,1} > E_{A,2}$, при этом энергетически более затруднена прямая реакция.

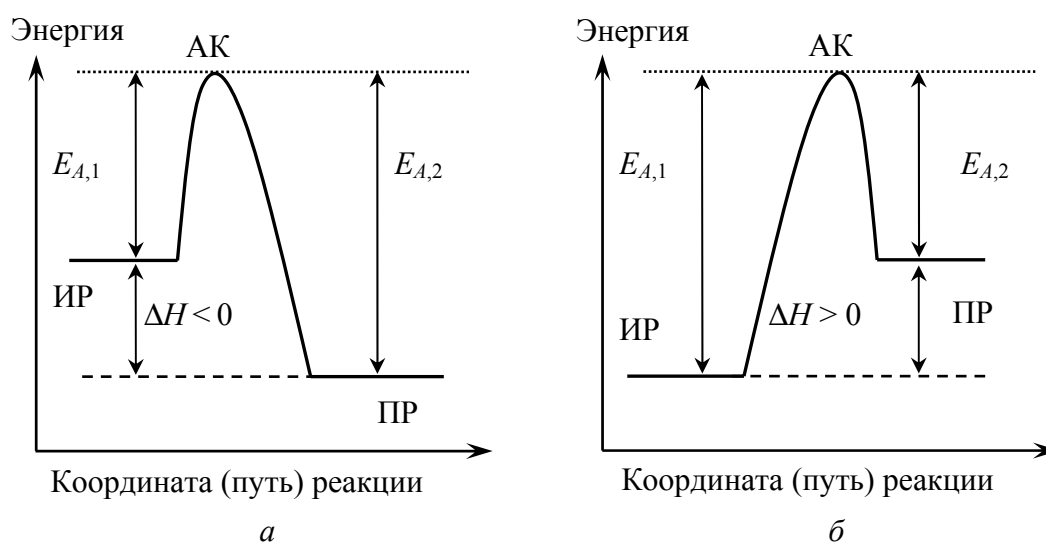


Рис. 3.1. К определению физического смысла энергии активации (E_A) и взаимосвязи энергий активации прямой ($E_{A,1}$) и обратной ($E_{A,2}$) реакций с тепловым эффектом (ΔH) экзо- (а) и эндотермической (б) реакции:

ИР – исходные реагенты; ПР – продукты реакции;

АК – активированный комплекс

Уравнение (3.7) имеет глубокий физический смысл, поскольку связывает термодинамический параметр – тепловой эффект химической реакции – с кинетическими (энергиями активации химических реакций).

На практике энергию активации химической реакции определяют при помощи уравнения Аррениуса в виде (3.5) или (3.6). В первом случае E_A находят графически из зависимости $\ln k = f(1/T)$, построенной по экспериментально найденным значениям константы ско-

рости химической реакции (k) при различных температурах (T). С помощью данного графика можно определить также величину предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса – по величине отрезка, отсекаемого прямой $\ln k = f(1/T)$ на оси ординат. В другом случае E_A определяют аналитически, подставляя в уравнение (3.6) значения констант скорости химической реакции (k_{T_1} и k_{T_2}) при двух различных температурах (T_1 и T_2). Преобразовав уравнение (3.6) к виду

$$k_{T_3} = k_{T_1} \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) \right], \quad (3.8)$$

с его помощью можно рассчитать константу скорости химической реакции k_{T_3} при температуре T_3 , для чего необходимо знать величину E_A , а также значение k_{T_1} при любой температуре T_1 .

3.1. Примеры

Пример 1. Используя уравнение Аррениуса, оценить, при каких температурах и энергиях активации справедливо эмпирическое правило Вант-Гоффа.

Решение. Задачу можно решить двумя способами.

Способ 1. Представим правило Вант-Гоффа (3.2) как степенную зависимость константы скорости химической реакции:

$$k = B\gamma^{\Delta T/10},$$

где B – некоторая постоянная величина.

Сопоставим это выражение с уравнением Аррениуса (3.4), приняв для температурного коэффициента скорости значение $\gamma \approx e = 2,718$:

$$Be^{\frac{\Delta T}{10}} \approx Ae^{-\frac{E_A}{RT}}.$$

Прологарифмировав это выражение, получим:

$$\ln B + \frac{\Delta T}{10} \approx \ln A - \frac{E_A}{RT}.$$

Продифференцировав полученную взаимосвязь по температуре, получим искомую связь между энергией активации и температурой:

$$E_A \approx \frac{RT^2}{10}.$$

Если энергия активации и температура удовлетворяют полученному соотношению, то можно пользоваться правилом Вант-Гоффа для оценки влияния температуры на константу скорости и скорость химической реакции. Так, например, при комнатной температуре ($T \approx 300$ К) правило Вант-Гоффа применимо для реакций с $E_A \approx 75$ кДж · моль⁻¹.

С п о с о б 2. Пусть известны константы скорости химической реакции при двух температурах: k_T и k_{T+10} . Выразим взаимосвязь между ними, используя правило Вант-Гоффа (3.1) и уравнение Аррениуса (3.6):

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma;$$

$$\ln \frac{k_{T+10}}{k_T} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+10} \right).$$

Далее подставим первую из полученных формул во вторую и выразим из полученного соотношения величину γ :

$$\gamma = \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{10}{T \cdot (T+10)} \right) \right] \approx \exp \left(\frac{10E_A}{RT^2} \right).$$

Из полученного выражения следует, что для химической реакции, протекающей при комнатной температуре ($T \approx 300$ К), правило Вант-Гоффа применимо, если величина энергии активации реакции находится в пределах 50 кДж · моль⁻¹ < E_A < 100 кДж · моль⁻¹.

Пример 2. Для реакции термического разложения N_2O_5 энергия активации составляет $103,5$ кДж · моль⁻¹, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равен $4,6 \cdot 10^{13}$ с⁻¹ (см. табл. 1 приложения). Рассчитать период полураспада реагента при 263 К, а также время, необходимое для завершения реакции на 99% при 323 К.

Решение. Константы скорости можно рассчитать при помощи уравнения Аррениуса (3.4):

$$k_{263} = 4,6 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{103500}{8,314 \cdot 263}} = 1,27 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1};$$

$$k_{323} = 4,6 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{103500}{8,314 \cdot 323}} = 8,40 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Период полураспада при температуре 263 К находим, используя выражение (2.10):

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{1,27 \cdot 10^{-7}} = 5,46 \cdot 10^6 \text{ с} = 63,2 \text{ сут.}$$

Время, за которое реакция пройдет на 99% при 323 К, рассчитываем по формуле (2.11):

$$\tau_{0,99} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-0,99} = \frac{4,606}{8,40 \cdot 10^{-4}} = 5483 \text{ с} = 1,52 \text{ ч.}$$

Пример 3. Реакция 1-го порядка при температуре 343 К завершается на 40% за 60 мин. При какой температуре реакция завершится на 80% за 120 мин, если энергия активации равна 60 кДж · моль⁻¹?

Решение. Для реакции 1-го порядка константа скорости может быть найдена при помощи формулы (2.9):

$$k_1 = -\frac{1}{t} \ln(1 - \alpha_A).$$

Запишем это уравнение при двух температурах с учетом уравнения Аррениуса (3.4):

$$Ae^{-\frac{E_A}{RT_1}} = -\frac{1}{t_1} \ln(1 - \alpha_1), \quad Ae^{-\frac{E_A}{RT_2}} = -\frac{1}{t_2} \ln(1 - \alpha_2),$$

где $E_A = 60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_1 = 343 \text{ К}$, $t_1 = 60 \text{ мин}$, $\alpha_1 = 0,4$, $t_2 = 120 \text{ мин}$, $\alpha_2 = 0,8$. Разделив одно из приведенных выше уравнений на второе и прологарифмировав результат, получим:

$$\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln \frac{t_2(1 - \alpha_1)}{t_1(1 - \alpha_2)},$$

откуда $T_2 = 351 \text{ К}$.

Пример 4. Для реакции 2-го порядка $A + B \rightarrow C + D$ значения констант скорости при температурах $T_1 = 600 \text{ К}$ и $T_2 = 800 \text{ К}$ составляют $k_1 = 2,13 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ и $k_2 = 7,13 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$

соответственно. Начальные концентрации реагентов А и В одинаковы и составляют $C_{0,A} = C_{0,B} = 0,3$ моль \cdot л $^{-1}$. Необходимо найти энергию активации E_A этой реакции, константу скорости реакции, период полупревращения, а также величину степени превращения вещества А (α_A) через 90 мин после начала реакции при $T_3 = 700$ К.

Решение. Выразив из уравнения (3.6) энергию активации химической реакции E_A , по известным значениям k_1 и k_2 при температурах T_1 и T_2 рассчитаем ее значение:

$$E_A = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} = \frac{8,314 \cdot 600 \cdot 800 \cdot \ln \left(\frac{7,13 \cdot 10^{-2}}{2,13 \cdot 10^{-4}} \right)}{800 - 600} = 115,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

При помощи формулы (3.8) по известным значениям E_A и константы скорости реакции k_1 при температуре T_1 вычисляем значение константы скорости реакции k_3 при температуре $T_3 = 700$ К:

$$\begin{aligned} k_3 &= k_1 \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{T_3 - T_1}{T_1 T_3} \right) \right] = 2,13 \cdot 10^{-4} \cdot \exp \left[\frac{115\,900}{8,314} \cdot \frac{700 - 600}{600 \cdot 700} \right] \\ &= 5,89 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}. \end{aligned}$$

Воспользовавшись выражением (2.16), определим период полупревращения исходного вещества для реакции 2-го порядка:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_{0,A} k_2} = \frac{1}{0,3 \cdot 5,89 \cdot 10^{-3}} = 566 \text{ мин} = 9,43 \text{ ч}.$$

Выразив из уравнения (2.15) текущую концентрацию вещества А через время $t = 90$ мин после начала реакции, рассчитаем ее значение:

$$C_A = \frac{C_{0,A}}{1 + k_3 t C_{0,A}} = \frac{0,3}{1 + 5,89 \cdot 10^{-3} \cdot 90 \cdot 0,3} = 0,259 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

После этого, зная начальную ($C_{0,A}$) и текущую концентрации вещества А (C_A), рассчитаем величину степени превращения А (α_A) через 1,5 ч после начала исследуемой реакции при температуре 700 К:

$$\alpha_A = \frac{C_{0,A} - C_A}{C_{0,A}} = \frac{0,3 - 0,259}{0,3} = 0,137 = 13,7\%.$$

3.2. Задачи

1. С помощью правила Вант-Гоффа ($\gamma = 3$) рассчитать, при какой температуре реакция закончится через 15 мин, если при 293 К на это требуется 2 ч.

2. Время полураспада вещества при 323 К составляет 90 мин, а при 353 К – 15 мин. Рассчитайте температурный коэффициент скорости процесса.

3. С помощью правила Вант-Гоффа определить, при какой температуре реакция 1-го порядка за 1 ч проходит на 10%, если при температуре 300 К на это требуется 2 ч, а $\gamma = 3,2$.

4. Используя справочные данные (табл. 1 приложения), рассчитать период полураспада бромэтана на этилен и бромоводород: а) при 373 К; б) при 423 К; в) при 473 К.

5. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 298 до 373 К, если энергия активации реакции составляет $120 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$? Рассчитать температурный коэффициент Вант-Гоффа (γ).

6. Энергия активации реакции, приводящей к скисанию молока, равна $75 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При температуре 294 К молоко скисает за 8 ч. Как долго можно хранить молоко в холодильнике при температуре 278 К (время скисания можно считать обратно пропорциональным константе скорости реакции)?

7. Используя справочные данные (табл. 1 приложения), рассчитайте период полураспада иодоводорода на иод и водород при начальной концентрации $0,15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и температуре: а) 923 К; б) 1173 К.

8. Значения констант скорости необратимой реакции 0-го порядка при 300 и 320 К составляют $k_{300} = 0,25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ и $k_{320} = 3,50 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Определить: а) значение энергии активации реакции и величину предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса; б) величину константы скорости реакции при 340 К; в) время, за которое при температуре 340 К прореагирует 25% исходного вещества, если его начальная концентрация составляет $0,35 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

9. Реакция 1-го порядка при температуре 298 К завершается на 30% за 30 мин. При какой температуре реакция завершится на 60% за 40 мин, если энергия активации составляет $30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$?

10. Для реакции 1-го порядка период полураспада при 378,5 К равен 363 мин. Энергия активации этой реакции составляет 210 кДж · моль⁻¹. Определить, сколько времени потребуется для разложения 75% исходного вещества при 450 К.

11. Рассчитать, во сколько раз увеличится константа скорости реакции $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$ при возрастании температуры от 373 до 393 К, если величина энергии активации этой реакции составляет 218,0 кДж · моль⁻¹.

12. Для реакции $A \rightarrow B + D$ (реакция 1-го порядка) при 308 К константа скорости равна $1,16 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹, а при 298 К – $0,65 \times 10^{-3}$ мин⁻¹. Сколько исходного вещества прореагирует за 20 мин при 313 К, если его начальная концентрация равна 1,5 моль · л⁻¹?

13. Для газофазной реакции $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ константа скорости при температуре 683 К равна 0,0659 л · моль⁻¹ · мин⁻¹, а при температуре 716 К – 0,375 л · моль⁻¹ · мин⁻¹. Рассчитать энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 700 К.

14. Используя справочные данные (табл. 2 приложения), рассчитайте период полупревращения реакции щелочного омыления этилацетата в водном растворе при температуре 303 К, если начальные концентрации эфира и щелочи одинаковы и составляют 0,25 моль · л⁻¹.

15. Термическое разложение оксида азота (IV) в газовой фазе $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ – реакция 2-го порядка, значения констант скорости которой при различных температурах приведены в таблице:

| | | | | |
|---------------------------------------|------|------|------|------|
| T, K | 350 | 375 | 400 | 425 |
| $k_2, л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$ | 1,57 | 3,59 | 7,73 | 15,8 |

Рассчитать значения энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса для этой реакции.

16. Используя справочные данные (табл. 4 приложения), определить энергию активации щелочного омыления сложного эфира бутилацетата.

17. Реакция $CH_3Br + I^- \rightarrow CH_3I + Br^-$ протекает в водном растворе при одинаковых начальных концентрациях реагентов ($C_{0,A} = C_{0,B} = 0,5$ моль · л⁻¹). Используя справочные данные (табл. 2 при-

ложения), рассчитать: а) время, необходимое для того, чтобы реакция прошла на 70% при 298 К; б) температуру, при которой следует проводить реакцию, чтобы она прошла на 30% за 40 мин.

18. Дана температурная зависимость константы скорости реакции:

| | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $T, \text{ К}$ | 274 | 298 | 308 |
| $k, \text{ с}^{-1}$ | $7,67 \cdot 10^{-7}$ | $3,46 \cdot 10^{-5}$ | $1,46 \cdot 10^{-4}$ |

Определить ее энергию активации и величину предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса.

19. Разложение ацетондикарбоновой кислоты в водном растворе – реакция 1-го порядка, значения констант скорости которой при различных температурах даны в таблице:

| | | | | |
|--------------------------------|------|------|-----|------|
| $T, \text{ К}$ | 273 | 293 | 313 | 333 |
| $k \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$ | 2,46 | 47,5 | 576 | 5480 |

Рассчитать значения энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса для этой реакции. Определить период полураспада ацетондикарбоновой кислоты при 298 К. Рассчитать время, необходимое для завершения реакции на 60% при 313 К.

20. Используя справочные данные (табл. 4 приложения), определить энергию активации щелочного омыления сложного эфира пропилацетата, а также константу скорости этой реакции при 323 К.

21. В табл. 3.1 для некоторой необратимой гомогенной реакции $\nu_A A \rightarrow \nu_B B + \nu_C C$ приведены значения константы скорости k_1 и k_2 при двух различных значениях температуры T_1 и T_2 .

На основании этих данных необходимо выполнить следующие задания: а) рассчитать энергию активации химической реакции, объяснить физический смысл этой величины; б) найти значение константы скорости реакции при температуре T_3 (k_3), определить период полупревращения и степень превращения исходного вещества А (α_A) к моменту времени τ от начала реакции (табл. 3.1) при температуре T_3 . Начальная концентрация исходного вещества А ($C_{0,A}$) составляет $C_{0,A} = 0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Порядок реакции равен n (табл. 3.1), размерность соответствующей константы скорости – $[k] = (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{1-n} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Таблица 3.1

Исходные экспериментальные данные

| Вариант | T_1 | k_1 | T_2 | k_2 | T_3 | n | τ , мин |
|---------|-------|----------------------|-------|----------------------|-------|-----|--------------|
| 1 | 300 | $4,12 \cdot 10^{-3}$ | 500 | 23,6 | 400 | 2 | 5 |
| 2 | 350 | $2,56 \cdot 10^{-4}$ | 650 | 12,2 | 500 | 3 | 10 |
| 3 | 400 | $1,24 \cdot 10^{-4}$ | 600 | 0,258 | 500 | 3 | 15 |
| 4 | 450 | $7,68 \cdot 10^{-3}$ | 550 | 1,12 | 500 | 2 | 20 |
| 5 | 500 | $3,45 \cdot 10^{-3}$ | 550 | 0,0456 | 525 | 1 | 25 |
| 6 | 550 | $2,46 \cdot 10^{-4}$ | 650 | $5,64 \cdot 10^{-3}$ | 750 | 1 | 30 |
| 7 | 600 | 0,234 | 700 | 2,66 | 800 | 3 | 35 |
| 8 | 650 | 0,869 | 750 | 12,4 | 700 | 3 | 40 |
| 9 | 700 | 1,08 | 800 | 8,64 | 750 | 3 | 45 |
| 10 | 750 | $3,45 \cdot 10^{-3}$ | 800 | 0,0112 | 770 | 1 | 50 |
| 11 | 800 | 0,268 | 850 | 0,765 | 820 | 3 | 55 |
| 12 | 850 | $8,76 \cdot 10^{-3}$ | 870 | 0,0135 | 890 | 2 | 60 |
| 13 | 900 | $7,54 \cdot 10^{-5}$ | 980 | $3,12 \cdot 10^{-4}$ | 1100 | 1 | 05 |
| 14 | 950 | $3,08 \cdot 10^{-3}$ | 960 | $4,52 \cdot 10^{-3}$ | 1000 | 1 | 10 |
| 15 | 1000 | 0,268 | 1050 | 0,458 | 950 | 2 | 15 |
| 16 | 1050 | 1,24 | 1150 | 3,54 | 950 | 2 | 20 |
| 17 | 1100 | 12,4 | 1150 | 23,4 | 850 | 2 | 25 |
| 18 | 1150 | 23,5 | 1200 | 45,6 | 850 | 1 | 30 |
| 19 | 1200 | 56,8 | 1000 | 12,5 | 800 | 3 | 35 |
| 20 | 300 | $6,02 \cdot 10^{-5}$ | 600 | 0,429 | 500 | 2 | 40 |
| 21 | 350 | $1,83 \cdot 10^{-4}$ | 550 | 0,0587 | 450 | 1 | 45 |
| 22 | 400 | $3,68 \cdot 10^{-3}$ | 500 | 0,102 | 450 | 1 | 50 |
| 23 | 450 | 0,0358 | 600 | 0,783 | 525 | 2 | 55 |
| 24 | 500 | 34,6 | 400 | 1,03 | 300 | 1 | 60 |
| 25 | 550 | $4,37 \cdot 10^{-3}$ | 650 | 0,0463 | 750 | 2 | 5 |
| 26 | 600 | 12,3 | 650 | 28,6 | 700 | 3 | 10 |
| 27 | 650 | 0,125 | 700 | 0,458 | 750 | 3 | 15 |
| 28 | 700 | 48,5 | 500 | 0,136 | 550 | 2 | 20 |
| 29 | 750 | 98,3 | 700 | 12,4 | 650 | 3 | 25 |
| 30 | 800 | 102 | 600 | 3,26 | 500 | 2 | 30 |
| 31 | 850 | 358 | 800 | 79,3 | 650 | 2 | 35 |
| 32 | 900 | 38,2 | 700 | 1,04 | 550 | 1 | 40 |
| 33 | 950 | 89,4 | 900 | 38,2 | 650 | 2 | 45 |
| 34 | 1000 | $1,36 \cdot 10^3$ | 700 | 241 | 400 | 1 | 50 |

4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Порядок реакции можно найти по изменению концентрации реагирующих веществ с течением времени, при этом используют два подхода: метод избытков (метод изолирования Оствальда) и метод равных концентраций. Первый метод используют при определении частных порядков реакции по различным веществам. При этом концентрации всех реагентов, кроме того, по которому определяют частный порядок реакции, берут в большом избытке. Например, при определении частного порядка реакции



по веществу А (n_A) концентрации остальных реагентов (В и D) берут в большом избытке ($C_{0,B}, C_{0,D} \gg C_{0,A}$), поэтому можно считать, что их концентрации в ходе реакции не изменяются ($C_{0,B}, C_{0,D} \approx \text{const}$), а кинетическое уравнение в дифференциальной форме для данной реакции будет иметь вид

$$w = kC_A^{n_A} C_B^{n_B} C_D^{n_D} \approx k^* C_A^{n_A}, \quad (4.2)$$

где $k^* = kC_B^{n_B} C_D^{n_D}$ – псевдоконстанта скорости реакции.

Проводя эксперимент аналогичным образом, но уже при иных соотношениях концентраций: взяв в недостатке вначале вещество В ($C_{0,A}, C_{0,D} \gg C_{0,B}$), а затем вещество D ($C_{0,A}, C_{0,B} \gg C_{0,D}$), определяют частные порядки реакции по веществам В (n_B) и D (n_D), после чего рассчитывают общий порядок реакции (n):

$$n = n_A + n_B + n_D. \quad (4.3)$$

Второй метод применяют при определении полного порядка реакции, для чего начальные концентрации всех исходных реагентов берут одинаковыми. Кинетическое уравнение реакции (4.1) при этих условиях ($C_{0,A} = C_{0,B} = C_{0,D}$) имеет вид

$$w = kC_A^{n_A} C_B^{n_B} C_D^{n_D} = kC_A^{n_A+n_B+n_D} = kC_A^n. \quad (4.4)$$

Методы определения порядка реакции разделяют на *дифференциальные* и *интегральные*. К интегральным относят методы,

основанные на использовании интегральных форм кинетических уравнений для реакций соответствующих порядков; в дифференциальных методах используются дифференциальные формы кинетических уравнений.

На практике среди интегральных чаще всего применяют метод подбора (подстановки), графический метод и метод периода полупревращения, а среди дифференциальных – метод Вант-Гоффа.

Метод подбора (подстановки) основан на том, что константа скорости химической реакции (k) не зависит от концентрации участников реакции ($k \neq f(C)$) и заключается в подстановке экспериментальных кинетических данных (C_i при t_i) в интегральные уравнения для констант скорости реакций различных порядков (2.4, 2.9, 2.15, 2.22, 2.27). Если рассчитанные по какому-либо из указанных уравнений (например, по формуле (2.15)) значения k остаются постоянными, то порядок реакции найден (в этом случае, например, $n = 2$). Если ни одно из уравнений не подходит, значит, суммарный порядок реакции является дробным.

Графический метод, по существу, является разновидностью метода подбора с графической интерпретацией результатов. Основан метод на том, что для необратимых (односторонних) реакций целочисленных ($n = 0, 1, 2, 3$) порядков линейными являются различные функции концентрации ($f(C) = k_n t$): $C = C_0 - k_0 t$, $\ln C = \ln C_0 - k_1 t$, $1/C = 1/C_0 + k_2 t$, $1/C^2 = 1/C_0^2 + 2k_3 t$. Приведенные соотношения представляют собой уравнения прямых линий в координатах $C = f(t)$ ($n = 0$), $\ln C = f(t)$ ($n = 1$), $1/C = f(t)$ ($n = 2$), $1/C^2 = f(t)$ ($n = 3$). По экспериментальным данным строят графики в указанных координатах и ищут, в каком случае будет наблюдаться линейная зависимость соответствующей функции концентрации от времени. Линейность такой зависимости свидетельствует о правильности выбора порядка реакции n .

Метод периода полупревращения (метод Оствальда – Нойеса) основан на том, что для реакций различных порядков величина периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) по-разному зависит от начальной концентрации исходных реагентов (C_0). Как видно из формул (2.5, 2.10, 2.16 и 2.23), величина $\tau_{1/2}$ для реакции 0-го порядка ($n = 0$) увеличивается с ростом C_0 , для $n = 1$ – не зависит от начальной концентрации исходных реагентов, а для $n \geq 2$ – уменьшается при

увеличении C_0 . Количественно определить порядок любой необратимой реакции (кроме $n = 1$) можно, используя уравнение (2.28), из которого видно, что

$$\tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{C_0^{n-1}}.$$

Логарифмируя последнее выражение, получим формулу

$$\lg \tau_{1/2} = \text{const}' - (n-1) \lg C_0,$$

из которой видно, что порядок реакции можно найти при помощи зависимости $\lg \tau_{1/2} = f(\lg C_0)$, проведя реакцию при различных значениях начальных концентраций исходных реагентов (C_0) и экспериментально определив в каждом случае величину периода полупревращения $\tau_{1/2}$.

Если известны только два значения времен полупревращения ($\tau'_{1/2}$ и $\tau''_{1/2}$) при двух различных начальных концентрациях исходных реагентов (C'_0 и C''_0), то порядок реакции (n) определяют по формуле

$$n = \frac{\lg(\tau'_{1/2}/\tau''_{1/2})}{\lg(C''_0/C'_0)} + 1. \quad (4.5)$$

Достоинством данного метода является то, что с его помощью можно определять любой порядок реакции – целый или дробный, положительный или отрицательный.

В *дифференциальном методе Вант-Гоффа* используют дифференциальную форму кинетического уравнения необратимой реакции n -го порядка при равенстве начальных концентраций всех исходных реагентов ($C_{0,i} = C_0$):

$$w = -\frac{dC}{dt} = k_n C^n.$$

Логарифмируя это уравнение, получим

$$\lg w = \lg k_n + n \lg C. \quad (4.6)$$

Построив график зависимости $\lg w = f(\lg C)$, порядок реакции можно определить как тангенс угла наклона прямой к положительному направлению оси абсцисс, а константу скорости реакции – по величине отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат (при $\lg C = 0$, т. е. при $C = 1$) (рис. 4.1). Иным способом константу скорости ре-

акции можно найти, используя значение скорости реакции w при какой-либо текущей концентрации C , по формуле

$$\lg k_n = \lg w - n \lg C, \text{ или } k_n = w C^{-n}, \quad (4.7)$$

предварительно из зависимости $\lg w = f(\lg C)$ найдя порядок реакции (n).

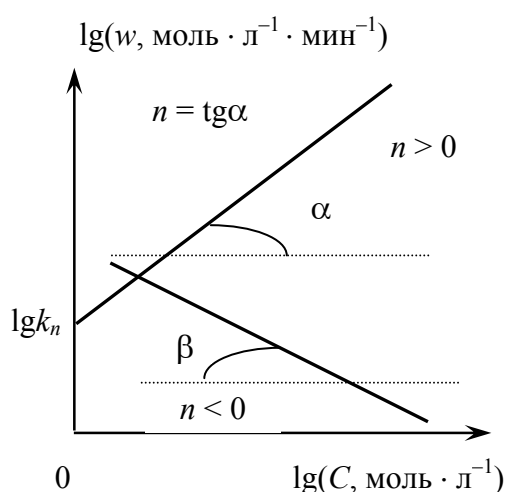


Рис. 4.1. Определение порядка (n) и константы скорости реакции (k_n) при помощи дифференциального метода Вант-Гоффа

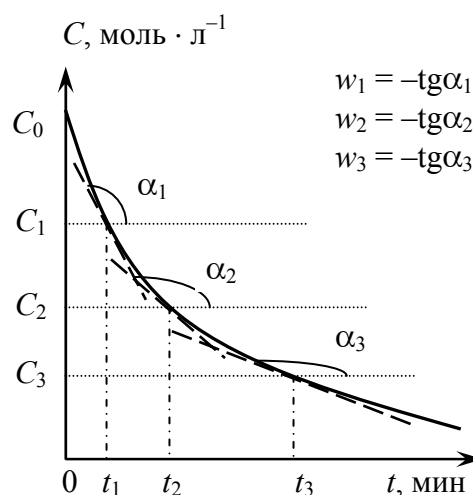


Рис. 4.2. Определение истинных скоростей химической реакции (w) при различных текущих концентрациях (C) исходного реагента

Расчеты можно провести с использованием истинных или средних скоростей химической реакции. В первом случае истинные скорости реакции (w_i) при различных текущих концентрациях исходного реагента (C_i) находят из зависимости $C = f(t)$ (рис. 4.2), проводя к ней касательные в различных точках; тангенсы углов наклона касательных к положительному направлению оси абсцисс дают значения истинных скоростей реакции (w_1, w_2, w_3 при t_1, t_2, t_3 , соответствующие текущим концентрациям C_1, C_2, C_3 (w_1 при C_1 и т. д.)). Во втором случае средние скорости реакции (\bar{w}) определяют по уравнениям типа (4.8) (если скорость реакции находят по убывающим концентрациям исходных реагентов):

$$\bar{w} = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1}, \quad (4.8)$$

где C_1 и C_2 – текущие концентрации исходного реагента в моменты времени t_1 и t_2 .

Среднюю скорость (\bar{w}) относят либо к середине соответствующего временного интервала ($t = (t_1 + t_2) / 2$), либо к средней концентрации исходного реагента в этом интервале ($\bar{C} = (C_1 + C_2) / 2$).

Порядок реакции (n) можно найти также по двум значениям начальных скоростей (w'_0 и w''_0), соответствующим двум различным начальным концентрациям (C'_0 и C''_0), или двум значениям скоростей (w' и w'') при двух текущих концентрациях (C' и C'') соответственно:

$$n_1 = \frac{\lg(w'_0/w''_0)}{\lg(C'_0/C''_0)}, \quad n_2 = \frac{\lg(w'/w'')}{\lg(C'/C'')}. \quad (4.9)$$

При этом порядок n_1 , определенный по начальным концентрациям, называют *концентрационным (истинным) порядком* реакции, а порядок n_2 , найденный по текущим концентрациям – *временным порядком* реакции. Эти порядки могут не совпадать, если продукты реакции (промежуточные вещества – полупродукты, интермедиаты) ингибируют или катализируют процесс. Если $n_1 < n_2$, то промежуточные вещества ингибируют (замедляют) процесс; если же $n_1 > n_2$, то реакция автокатализируется промежуточными продуктами.

4.1. Примеры

Пример 1. При изучении кинетики реакции $A + B \rightarrow D + E$ были получены следующие экспериментальные результаты:

| | | | | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| t , мин | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 90 |
| C_A , моль · л ⁻¹ | 0,250 | 0,196 | 0,154 | 0,121 | 0,0951 | 0,0585 | 0,0283 |

Начальные концентрации веществ А и В одинаковы и составляют 0,250 моль · л⁻¹. Определить порядок реакции, константу скорости и период полупревращения.

Решение. Решим данную задачу различными способами.

1. *Метод подбора (подстановки).* Предположим, что реакция имеет 0-й порядок. Тогда, в соответствии с уравнением (2.4):

$$k_0 = \frac{1}{t}(C_{0,A} - C_A).$$

Рассчитаем значения k_0 при различных концентрациях реагента А:

$$k_{0,1} = \frac{1}{10}(0,250 - 0,196) = 0,0054 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{0,2} = \frac{1}{20}(0,250 - 0,154) = 0,0048 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{0,3} = \frac{1}{30}(0,250 - 0,121) = 0,0043 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{0,4} = \frac{1}{40}(0,250 - 0,0951) = 0,003875 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{0,5} = \frac{1}{60}(0,250 - 0,0585) = 0,00319 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{0,6} = \frac{1}{90}(0,250 - 0,0283) = 0,00246 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Отсутствие постоянства значений k_0 указывает на то, что $n \neq 0$. Предположим, что реакция имеет 1-й порядок, тогда, в соответствии с формулой (2.9):

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A}.$$

Рассчитаем значения k_1 при разных концентрациях реагента А:

$$k_{1,1} = \frac{1}{10} \ln \frac{0,250}{0,196} = 0,0243 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_{1,2} = \frac{1}{20} \ln \frac{0,250}{0,154} = 0,0242 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_{1,3} = \frac{1}{30} \ln \frac{0,250}{0,121} = 0,0242 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_{1,4} = \frac{1}{40} \ln \frac{0,250}{0,0951} = 0,0242 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_{1,5} = \frac{1}{60} \ln \frac{0,250}{0,0585} = 0,0242 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_{1,6} = \frac{1}{90} \ln \frac{0,250}{0,0283} = 0,0242 \text{ мин}^{-1}.$$

Как видно, значения k_1 при различных C_A одинаковы, следовательно, $n = 1$. Рассчитаем среднее значение константы скорости реакции:

$$k_{1,\text{cp}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n k_{1,i} = 0,0242 \text{ мин}^{-1}.$$

Для нахождения периода полупревращения реакции ($\tau_{1/2}$) воспользуемся уравнением (2.10):

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{0,0242} = 28,6 \text{ мин.}$$

Убедимся в том, что $n \neq 2$. Рассчитаем значения k_2 при различных C_A :

$$k_{2,1} = \frac{1}{10} \left(\frac{1}{0,196} - \frac{1}{0,250} \right) = 0,1102 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{2,2} = \frac{1}{20} \left(\frac{1}{0,154} - \frac{1}{0,250} \right) = 0,1247 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{2,3} = \frac{1}{30} \left(\frac{1}{0,121} - \frac{1}{0,250} \right) = 0,1421 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{2,4} = \frac{1}{40} \left(\frac{1}{0,0951} - \frac{1}{0,250} \right) = 0,1631 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{2,5} = \frac{1}{60} \left(\frac{1}{0,0585} - \frac{1}{0,250} \right) = 0,2182 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{2,6} = \frac{1}{90} \left(\frac{1}{0,0283} - \frac{1}{0,250} \right) = 0,3482 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Как видно, $k_2 = f(C_A)$, следовательно, $n \neq 2$. Тот факт, что порядок реакции действительно 1-й, подтверждается тем, что при уменьшении C_A константа k_0 и k_2 изменяются в различных направлениях: k_0 уменьшается, а k_2 возрастает [3].

2. Графический метод. В этом случае следует построить зависимости различных функций концентрации от времени: $C = f(t)$, $\ln C = f(t)$, $1/C = f(t)$.^{*} Для этого вначале следует рассчитать величины $\ln C_A$ и $1/C_A$ и свести их в таблицу, после чего построить соответствующие зависимости (для наглядности их можно представить на одной координатной плоскости).

^{*}Поскольку уже показано (методом подбора), что порядок реакции 1-й, проверку проводим для значений n , отвечающих ожидаемому порядку, а также ближайших к нему. В противном случае дополнительно следовало бы построить, как минимум, зависимость $1/C^2 = f(t)$ ($n = 3$).

| t , мин | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 90 |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| C_A , моль · л ⁻¹ | 0,250 | 0,196 | 0,154 | 0,121 | 0,0951 | 0,0585 | 0,0283 |
| $\ln(C_A)$, моль · л ⁻¹ | -1,39 | -1,63 | -1,87 | -2,11 | -2,35 | -2,84 | -3,56 |
| $1/C_A$, л · моль ⁻¹ | 4,00 | 5,10 | 6,49 | 8,26 | 10,5 | 17,1 | 35,3 |

Как видно из рис. 4.3, линейная зависимость наблюдается на графике, построенном в координатах $\ln C_A = f(t)$, из чего следует, что порядок реакции 1-й. Константу скорости реакции k_1 можно найти как угловой коэффициент прямой, или $\operatorname{tg}\alpha = |AB|/|BC| = 0,0245 \text{ мин}^{-1}$, что хорошо согласуется с результатом, полученным методом подбора. Время полупревращения $\tau_{1/2} = 0,693 / 0,0245 = 28,3 \text{ мин}$.

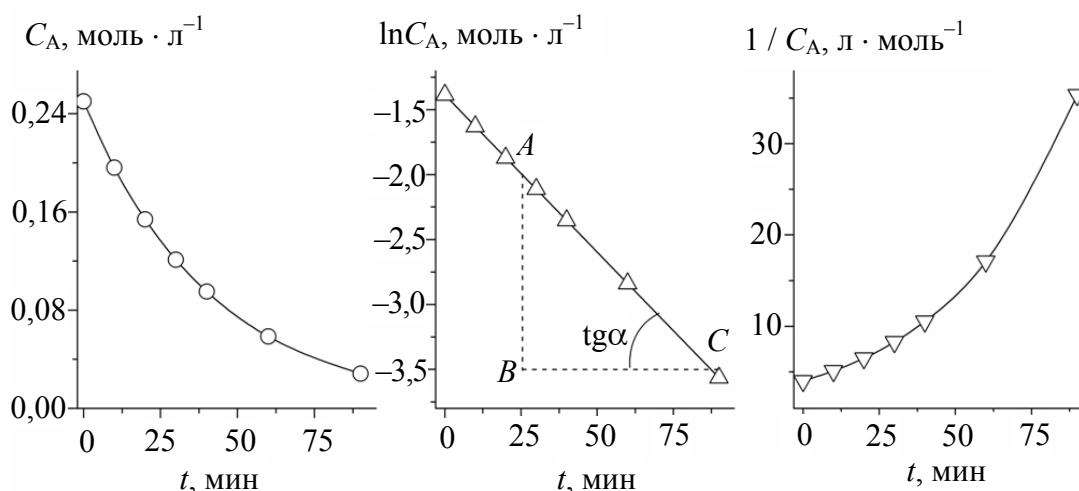


Рис. 4.3. Зависимости $f(C_A) = f(t)$ для исследуемой реакции

3. *Метод периода полупревращения.* Для использования этого метода необходимо определить значения двух периодов полупревращения исследуемой реакции $\tau_{1/2}$ при двух начальных концентрациях исходных реагентов (при условии, что $C_{0,i} = C_{0,j}$), однако на практике иногда эти значения получают из одной кинетической кривой. Так, на рис. 4.3 видно, что концентрация исходного реагента уменьшается от 0,25 до 0,125 моль · л⁻¹ за 30 мин и от 0,20 до 0,10 моль · л⁻¹ тоже за 30 мин. Тот факт, что $\tau_{1/2} \neq f(C_0)$, указывает на 1-й порядок реакции. С другой стороны, значение $\tau_{1/2}$ можно рассчитать, используя формулу (4.5):

$$n = \frac{\lg(\tau'_{1/2}/\tau''_{1/2})}{\lg(C''_0/C'_0)} + 1 = \frac{\lg(30/30)}{\lg(0,20/0,25)} + 1 = 1.$$

4. *Дифференциальный метод Вант-Гоффа.* Определение порядка реакции при помощи данного метода можно проводить двумя способами – с использованием средних или истинных скоростей реакции. Рассмотрим вначале первый способ. Средние скорости реакции (\bar{w}_i) рассчитаем по формуле (4.8):

$$\bar{w}_i = \frac{C_i - C_{i+1}}{t_{i+1} - t_i},$$

где C_i и C_{i+1} – текущие концентрации исходного реагента в моменты времени t_i и t_{i+1} .

Среднюю концентрацию исходного реагента \bar{C}_i , которой отвечает значение \bar{w}_i , рассчитаем как $\bar{C}_i = (C_i + C_{i+1}) / 2$, после чего рассчитаем значения $\ln \bar{w}_i$ и $\ln \bar{C}_i$ и сведем результаты расчетов в таблицу:

| | | | | | | |
|---|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| t , мин | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 90 |
| C_A , моль · л ⁻¹ | 0,196 | 0,154 | 0,121 | 0,0951 | 0,0585 | 0,0283 |
| $10^3 \cdot \bar{w}_i$, моль · л ⁻¹ · мин ⁻¹ | 5,40 | 4,20 | 3,30 | 2,59 | 1,83 | 1,01 |
| \bar{C}_i , моль · л ⁻¹ | 0,223 | 0,175 | 0,1375 | 0,108 | 0,0768 | 0,0434 |
| $\ln \bar{w}_i$ | -5,22 | -5,47 | -5,71 | -5,96 | -6,30 | -6,90 |
| $\ln \bar{C}_i$ | -1,50 | -1,74 | -1,98 | -2,23 | -2,57 | -3,14 |

Построив по полученным данным график зависимости $\ln \bar{w}_i = f(\ln \bar{C}_i)$ (рис. 4.4), порядок реакции определим как тангенс угла

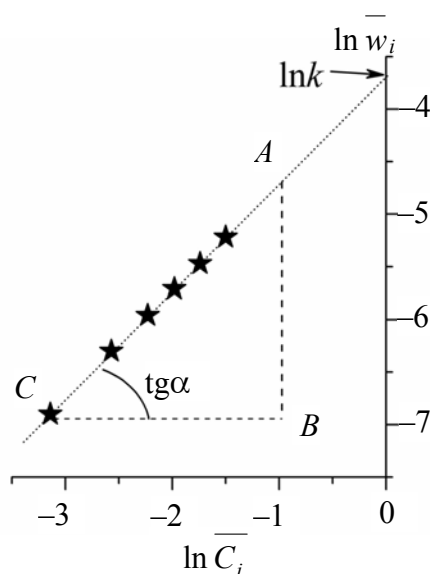


Рис. 4.4. Зависимость $\ln \bar{w}_i = f(\ln \bar{C}_i)$

наклона прямой к положительному направлению оси абсцисс, а константу скорости реакции – по величине отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат. Как видно из графика, $n = \text{tg} \alpha = |AB| / |BC| = 2,24 / 2,20 = 1,02 \approx 1$, а $\ln k = -3,69$, откуда константа скорости реакции равна $0,0250 \text{ мин}^{-1}$, а время полупревращения $\tau_{1/2} = 27,7 \text{ мин}$. Полученные данным способом значения k_1 и $\tau_{1/2}$ несколько отличаются от найденных ранее, что обусловлено погрешностью расчетов.

При использовании второго способа истинные скорости (w_i) находят графически из зависимости $C = f(t)$

(рис. 4.2), проводя к ней касательные в различных точках; тангенсы углов наклона касательных к положительному направлению оси абсцисс дают значения истинных скоростей реакции (w_i при C_i). Значения w_i и C_i , а также рассчитанные по ним величины $\ln w_i$ и $\ln C_i$ заносим в таблицу, после чего строим график зависимости $\ln w_i = f(\ln C_i)$.

| | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| t , мин | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 |
| $10^3 \cdot w_i$, моль \cdot л $^{-1}$ \cdot мин $^{-1}$ | 6,04 | 4,75 | 3,81 | 2,94 | 2,22 | 1,43 |
| C_i , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,250 | 0,196 | 0,154 | 0,121 | 0,0951 | 0,0585 |
| $\ln w_i$ | -5,11 | -5,35 | -5,57 | -5,83 | -6,11 | -6,55 |
| $\ln C_i$ | -1,39 | -1,63 | -1,87 | -2,11 | -2,35 | -2,84 |

Этот график представляет собой прямую линию, описываемую уравнением $y = -3,71 + 1,00x$, откуда $n = 1$, $k_1 = 0,0245 \text{ мин}^{-1}$, а период полупревращения реакции составляет $\tau_{1/2} = 28,3 \text{ мин}$. Как видно, значения k_1 и $\tau_{1/2}$, найденные различными методами, хорошо согласуются между собой, причем использование истинных скоростей реакции в дифференциальном методе Вант-Гоффа позволяет получить результаты, отличающиеся меньшей погрешностью.

Пример 2. За ходом газофазной реакции $2A \rightarrow B$ следили по изменению общего давления в системе (реакция протекала при постоянных T и V). Были получены следующие экспериментальные данные:

| | | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| t , мин | 0 | 20 | 40 | 60 |
| $p_{\text{общ}}$, атм | 0,950 | 1,161 | 1,295 | 1,388 |

Определить порядок реакции, константу скорости реакции и период полупревращения вещества А. Найти степень разложения вещества А через 30 мин после начала реакции.

Решение. Используем метод подбора (подстановки). Расчет констант скорости исследуемой газофазной реакции будем проводить по уравнениям (2.4), (2.9), (2.15) и (2.22), подставляя в них вместо начальной ($C_{0,A}$) и текущей (C_A) концентрации исходного реагента его начальное ($p_{0,A}$) и текущее (p_A) парциальные давления.*

* При описании кинетики газофазных реакций закон действующих масс удобнее использовать в виде (1.13), характеризуя содержание компонента в системе его парциальным давлением, а не концентрацией.

Для расчета значений $p_{0,A}$ и p_A по известной зависимости $p_{\text{общ}} = f(t)$ используем закон Дальтона (4.10) и уравнения материального баланса, которые для изучаемой реакции имеют следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} p_{\text{общ}} &= p_A + p_B; \\ p_{0,\text{общ}} &= p_{0,A} + p_{0,B}; \\ p_{0,\text{общ}} &= p_{\text{общ}} + \Delta p_{\text{общ}}; \\ p_A &= p_{0,A} - \Delta p_A; \\ p_B &= p_{0,B} + \Delta p_B. \end{aligned} \right\} \quad (4.10)$$

Учитывая начальные условия ($p_{0,B} = 0$) и стехиометрию реакции ($2\Delta p_A = \Delta p_B$), из приведенных выше уравнений получаем:

$$\begin{aligned} p_{0,\text{общ}} &= p_{0,A}; \\ \Delta p_{\text{общ}} &= -\Delta p_A + \Delta p_B = -\Delta p_A + 2\Delta p_A = \Delta p_A; \\ p_A &= p_{\text{общ}} - \Delta p_{\text{общ}}. \end{aligned}$$

Рассчитав значения $p_{0,A}$ и p_A , сведем их в таблицу.

| t , мин | 0 | 20 | 40 | 60 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $p_{\text{общ}}$, атм | 0,950 | 1,161 | 1,295 | 1,388 |
| $\Delta p_{\text{общ}}$, атм | 0 | 0,211 | 0,345 | 0,438 |
| p_A , атм | 0,950 | 0,739 | 0,605 | 0,512 |

Используя полученные данные, рассчитаем значения констант скорости реакций различных порядков:

$$\begin{aligned} k_{0,1} &= \frac{1}{20} (0,950 - 0,739) = 0,0106 \text{ атм} \cdot \text{мин}^{-1}; \\ k_{0,2} &= \frac{1}{40} (0,950 - 0,605) = 0,00863 \text{ атм} \cdot \text{мин}^{-1}; \\ k_{0,3} &= \frac{1}{60} (0,950 - 0,512) = 0,00730 \text{ атм} \cdot \text{мин}^{-1}. \end{aligned}$$

Отсутствие постоянства значений k_0 указывает на то, что $n \neq 0$.

$$\begin{aligned} k_{1,1} &= \frac{1}{20} \ln \frac{0,950}{0,739} = 0,0126 \text{ мин}^{-1}; \\ k_{1,2} &= \frac{1}{40} \ln \frac{0,950}{0,605} = 0,0113 \text{ мин}^{-1}; \\ k_{1,3} &= \frac{1}{60} \ln \frac{0,950}{0,512} = 0,0103 \text{ мин}^{-1}. \end{aligned}$$

Отсутствие постоянства значений k_1 указывает на то, что $n \neq 1$.

$$k_{2,1} = \frac{1}{20} \left(\frac{1}{0,739} - \frac{1}{0,950} \right) = 0,0150 \text{ атм}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{2,2} = \frac{1}{40} \left(\frac{1}{0,605} - \frac{1}{0,950} \right) = 0,0150 \text{ атм}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{2,3} = \frac{1}{60} \left(\frac{1}{0,512} - \frac{1}{0,950} \right) = 0,0150 \text{ атм}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Как видно, значения k_2 при различных p_A одинаковы, следовательно, $n = 2$. Рассчитаем среднее значение константы скорости реакции

$$k_{2,\text{cp}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n k_{2,i} = 0,0150 \text{ атм} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Для нахождения периода полупревращения реакции ($\tau_{1/2}$) воспользуемся уравнением (2.16):

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{p_{0,A} k_2} = \frac{1}{0,95 \cdot 0,0150} = 70,2 \text{ мин}.$$

Убедимся в том, что $n \neq 3$. Рассчитаем значения k_3 при различных p_A :

$$k_{3,1} = \frac{1}{2 \cdot 20} \left(\frac{1}{0,739^2} - \frac{1}{0,95^2} \right) = 0,0181 \text{ атм}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{3,2} = \frac{1}{2 \cdot 40} \left(\frac{1}{0,605^2} - \frac{1}{0,95^2} \right) = 0,0203 \text{ атм}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{3,3} = \frac{1}{2 \cdot 60} \left(\frac{1}{0,512^2} - \frac{1}{0,95^2} \right) = 0,0226 \text{ атм}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Как видно, $k_3 = f(p_A)$, следовательно, $n \neq 3$. Тот факт, что порядок реакции действительно 2-й, подтверждается тем, что при уменьшении p_A константа k_1 и k_3 изменяются в различных направлениях: k_1 уменьшается, а k_3 возрастает [3].

Рассчитаем парциальное давление вещества А через 30 мин после начала реакции:

$$p_A = \frac{p_{0,A}}{1 + k_2 t p_{0,A}} = \frac{0,95}{1 + 0,0150 \cdot 30 \cdot 0,95} = 0,665 \text{ атм}^{-1}.$$

После этого, зная начальное ($p_{0,A}$) и текущее парциальные давления вещества А (p_A), рассчитаем величину степени превращения А (α_A) через 30 мин после начала реакции:

$$\alpha_A = \frac{p_{0,A} - p_A}{p_{0,A}} = \frac{0,950 - 0,665}{0,950} = 0,300 = 30,0\%.$$

4.2. Задачи

1. Увеличение начальной концентрации исходного реагента от 0,502 до 1,007 моль \cdot л⁻¹ привело к уменьшению $\tau_{1/2}$ реакции от 51 до 26 с. Определить порядок реакции и величину константы скорости.

2. В реакции $nA \rightarrow B$ концентрация исходного вещества 1,5 моль \cdot л⁻¹ была достигнута за 5,0 мин при начальной концентрации 3,0 моль \cdot л⁻¹ и за 6,25 мин при начальной концентрации 6,0 моль \cdot л⁻¹. Установить порядок реакции и рассчитать константу ее скорости.

3. При изучении кинетики реакции иодирования ацетона в кислой среде $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{H}^+ + \text{I}^-$ были получены следующие данные:

| $C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$, моль \cdot л ⁻¹ | C_{H^+} , моль \cdot л ⁻¹ | C_{I_2} , моль \cdot л ⁻¹ | w , моль \cdot л ⁻¹ \cdot с ⁻¹ |
|---|---|---|--|
| 0,80 | 0,20 | 0,001 | $4,2 \cdot 10^{-6}$ |
| 1,60 | 0,20 | 0,001 | $8,2 \cdot 10^{-6}$ |
| 0,80 | 0,40 | 0,001 | $8,7 \cdot 10^{-6}$ |
| 0,80 | 0,20 | 0,0005 | $4,3 \cdot 10^{-6}$ |

Определить порядок реакции по каждому веществу.

4. При изучении кинетики гидролиза сахарозы ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) были получены следующие данные (C – концентрация сахарозы):

| t , мин | 0 | 30 | 90 | 130 | 180 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C , моль \cdot л ⁻¹ | 0,500 | 0,451 | 0,363 | 0,315 | 0,267 |

Определить порядок реакции и константу скорости.

5. Пентаоксид азота (N_2O_5) разлагается по схеме $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$. Зависимость концентрации исходного реагента от времени при температуре 330 К приведена в таблице:

| | | | | | | |
|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t , мин | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $C_{\text{N}_2\text{O}_5}$, моль · л ⁻¹ | 1,00 | 0,705 | 0,497 | 0,349 | 0,246 | 0,173 |

Определить порядок реакции, константу скорости реакции и величину периода полупревращения пентаоксида азота при 330 К.

6. Определить порядок реакции $2\text{CO}_{\text{газ}} \rightarrow \text{CO}_{2,\text{газ}} + \text{C}_{\text{граф}}$, если при постоянной температуре в одном опыте парциальное давление СО упало с 786,6 до 693,0 мм рт. ст. за 30 мин, а в другом – с 535,3 до 468,1 мм рт. ст. за такой же промежуток времени.

7. Кинетику разложения ацетона (CH_3COCH_3) в газовой фазе $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ изучали путем измерения общего давления в системе ($p_{\text{общ}}$) в зависимости от времени t . Были получены следующие данные:

| | | | | |
|------------------------|------|-------|-------|-------|
| t , мин | 0 | 6,5 | 13 | 19 |
| $p_{\text{общ}}$, атм | 0,41 | 0,537 | 0,642 | 0,739 |

Используя метод подстановки, определить порядок реакции; рассчитать константу скорости реакции и период полупревращения ацетона. Определить степень разложения ацетона через 15 мин после начала реакции.

8. Реакция разложения пентаоксида азота (N_2O_5) протекает по уравнению $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$. Кинетику этого процесса, протекающего при постоянном объеме системы, исследовали при помощи измерения в определенные моменты времени общего давления в реакционной смеси ($p_{\text{общ}}$). При температуре 328 К для исследуемой реакции были получены следующие данные:

| | | | | | | | |
|-------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t , мин | 0 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 | 14 |
| $p_{\text{общ}}$, торр | 639 | 793,7 | 808,7 | 822,2 | 835,0 | 857,5 | 874,8 |

Определить порядок реакции (при помощи метода подстановки), рассчитать константу скорости реакции и величину периода полупревращения пентаоксида азота при 328 К. Вычислить, чему будет равен период полупревращения данной реакции при температуре 338 К, если величина энергии активации реакции составляет 103,5 кДж · моль⁻¹.

9. Между эквимольными количествами оксида углерода (CO) и хлора (Cl₂) в газовой фазе протекает реакция $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$. Общее давление газа ($p_{\text{общ}}$) в результате протекания реакции уменьшается. Результаты, полученные при 293 К, представлены в таблице:

| | | | | | |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| t , мин | 0 | 5 | 10 | 15 | 21 |
| $p_{\text{общ}}$, торр | 724 | 675 | 622 | 584 | 551 |

При помощи метода подбора определить порядок реакции и рассчитать константу скорости реакции. Установить, в течение какого времени следует проводить реакцию при 318 К, чтобы общее давление уменьшилось от 880 торр для исходной эквимольной смеси газов до 700 торр (энергия активации реакции составляет $85,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

10. Реакция разложения окиси этилена ((CH₂)₂O) в газовой фазе протекает по схеме $(\text{CH}_2)_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$. Общее давление газа в реакционной смеси при температуре 687 К изменялось следующим образом:

| | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t , мин | 0 | 4 | 7 | 9 | 12 | 18 |
| $p_{\text{общ}}$, торр | 116,3 | 122,3 | 126,0 | 129,0 | 133,5 | 141,0 |

Применив метод подстановки, определить порядок реакции и константу скорости при 687 К. Установить, чему будет равна степень превращения окиси этилена через 4 мин после начала реакции, если процесс проводить при 707 К при начальном давлении (CH₂)₂O, равном 180 торр ($E_A = 90,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

11. Газофазная реакция превращения вещества А в В протекает по схеме: $\text{A} \rightarrow 3\text{B}$. Кинетику реакции изучали по увеличению общего давления в газовой смеси (Δp) при постоянном объеме системы. Полученные результаты приведены в таблице:

| | | | | | |
|-------------------|------|-------|-------|-------|----------|
| t , с | 390 | 777 | 1195 | 3150 | ∞ |
| Δp , торр | 96,0 | 176,4 | 249,8 | 462,2 | 624,2 |

Определить порядок реакции, используя метод подбора, и рассчитать константу скорости реакции. Вычислить степень разложения вещества А через 30 с после начала реакции.

12. Определить порядок газофазной реакции $\text{A} \rightarrow \text{B}$ при 923 К, пользуясь зависимостью между временем полупревращения реакции и давлением:

| | | | | |
|------------------|-----|-----|-----|-----|
| p , торр | 50 | 100 | 200 | 400 |
| $\tau_{1/2}$, с | 648 | 450 | 318 | 222 |

Определить порядок реакции, используя метод подбора, и рассчитать константу скорости реакции. Вычислить степень разложения вещества А через 30 с после начала реакции.

13. Используя экспериментальные кинетические данные о ходе реакции ($C = f(t)$) (табл. 4.1), тремя способами (методом подбора (подстановки), графическим методом и дифференциальным методом Вант-Гоффа (с использованием истинных или средних скоростей реакции)) определить порядок реакции, константу скорости и период полупревращения. Принять, что начальные концентрации всех участников реакции одинаковы.

Таблица 4.1

Исходные экспериментальные данные

| Вариант 1: $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$ | | | | | | |
|---|-------|--------|--------|--------|--------|---------|
| t , мин | 0 | 15 | 35 | 51 | 69 | 82 |
| C , моль \cdot л ⁻¹ | 0,518 | 0,331 | 0,181 | 0,112 | 0,0650 | 0,0440 |
| Вариант 2: $C_4H_8 + HBr \rightarrow C_4H_9Br$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 100 |
| C , моль \cdot л ⁻¹ | 0,235 | 0,182 | 0,149 | 0,109 | 0,0859 | 0,0604 |
| Вариант 3: $C_6H_5N_2Cl \rightarrow C_6H_5Cl + N_2$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| C , моль \cdot л ⁻¹ | 0,755 | 0,457 | 0,279 | 0,168 | 0,101 | 0,0619 |
| Вариант 4: $(CH_2)_2O \rightarrow CH_4 + CO$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 4 | 8 | 12 | 15 | 18 |
| C , моль \cdot л ⁻¹ | 1,50 | 0,822 | 0,453 | 0,249 | 0,158 | 0,102 |
| Вариант 5: $N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2O_2$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 |
| C , моль \cdot л ⁻¹ | 1,00 | 0,697 | 0,488 | 0,341 | 0,237 | 0,166 |
| Вариант 6: $C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| C , моль \cdot л ⁻¹ | 1,20 | 1,02 | 0,872 | 0,743 | 0,632 | 0,540 |
| Вариант 7: $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 0,5 | 1 | 2 | 5 | 10 |
| C , моль \cdot л ⁻¹ | 1,00 | 0,928 | 0,864 | 0,762 | 0,563 | 0,392 |
| Вариант 8: $CH_3OCH_3 \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 28 | 41 | 65 | 82 | 97 |
| C , моль \cdot л ⁻¹ | 0,250 | 0,0860 | 0,0529 | 0,0211 | 0,0110 | 0,00598 |

Продолжение табл. 4.1

| | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Вариант 9: $\text{CH}_3\text{CHCl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCl} + \text{HCl}$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 1,25 | 1,00 | 0,805 | 0,646 | 0,518 | 0,417 |
| Вариант 10: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 0,6 | 1,2 | 2,5 | 6 | 8 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,825 | 0,718 | 0,634 | 0,506 | 0,329 | 0,274 |
| Вариант 11: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 7 | 14 | 21 | 28 | 35 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,905 | 0,450 | 0,224 | 0,111 | 0,0551 | 0,0272 |
| Вариант 12: $\text{CH}_3\text{I} + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 80 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,555 | 0,487 | 0,434 | 0,357 | 0,263 | 0,172 |
| Вариант 13: $(\text{CH}_2)_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,950 | 0,644 | 0,435 | 0,295 | 0,201 | 0,136 |
| Вариант 14: $\text{CH}_3\text{CHCl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCl} + \text{HCl}$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,300 | 0,211 | 0,150 | 0,106 | 0,0741 | 0,0519 |
| Вариант 15: $\text{HI} \rightarrow 1/2\text{H}_2 + 1/2\text{I}_2$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 0,5 | 1 | 4 | 6 | 8 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 1,35 | 1,15 | 1,00 | 0,567 | 0,440 | 0,361 |
| Вариант 16: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{N}_2$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 3 | 7 | 11 | 18 | 21 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,510 | 0,357 | 0,221 | 0,136 | 0,0591 | 0,0412 |
| Вариант 17: $\text{CCl}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{CCl}_2\text{CH}_2 + \text{HCl}$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 1,10 | 0,840 | 0,642 | 0,489 | 0,374 | 0,286 |
| Вариант 18: $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + 1/2\text{O}_2$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 50 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,200 | 0,167 | 0,143 | 0,125 | 0,111 | 0,0671 |
| Вариант 19: $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{HCl}$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 2 | 5 | 8 | 11 | 15 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,970 | 0,818 | 0,635 | 0,492 | 0,382 | 0,274 |
| Вариант 20: $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 20 | 35 | 65 | 80 | 105 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,722 | 0,397 | 0,253 | 0,104 | 0,0652 | 0,0313 |
| Вариант 21: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 1,00 | 0,715 | 0,555 | 0,455 | 0,385 | 0,333 |

Окончание табл. 4.1

| | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Вариант 22: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 3 | 8 | 15 | 21 | 27 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,652 | 0,483 | 0,293 | 0,147 | 0,0792 | 0,0441 |
| Вариант 23: $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaI}$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 3 | 6 | 9 | 12 | 20 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,250 | 0,198 | 0,164 | 0,141 | 0,123 | 0,0912 |
| Вариант 24: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 6 | 13 | 21 | 35 | 51 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,465 | 0,413 | 0,358 | 0,306 | 0,231 | 0,168 |
| Вариант 25: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,945 | 0,712 | 0,535 | 0,402 | 0,302 | 0,227 |
| Вариант 26: $\text{CH}_3\text{Br} + \text{I}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Br}^-$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,800 | 0,667 | 0,400 | 0,267 | 0,200 | 0,160 |
| Вариант 27: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,800 | 0,559 | 0,429 | 0,348 | 0,293 | 0,253 |
| Вариант 28: $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{OH}$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 3 | 5 | 8 | 10 | 15 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 1,25 | 0,589 | 0,435 | 0,314 | 0,264 | 0,188 |
| Вариант 29: $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 3 | 6 | 10 | 15 | 20 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,800 | 0,500 | 0,364 | 0,267 | 0,200 | 0,160 |
| Вариант 30: $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5\text{OH} + \text{Cl}^-$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 2 | 4 | 6 | 10 | 15 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,400 | 0,282 | 0,218 | 0,178 | 0,130 | 0,0971 |
| Вариант 31: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr}$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 3 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 1,00 | 0,625 | 0,333 | 0,250 | 0,200 | 0,167 |
| Вариант 32: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | | | | | | |
| t , мин | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 15 |
| C , моль \cdot л $^{-1}$ | 0,960 | 0,705 | 0,555 | 0,458 | 0,391 | 0,257 |

5. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

При изучении кинетики сложных реакций, состоящих из нескольких элементарных стадий, используют *принцип независимости* химических реакций: если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики независимо от других реакций. Рассмотрим основные типы сложных реакций (*обратимые, параллельные, последовательные*), для упрощения полагая, что элементарные стадии этих реакций имеют 1-й порядок каждая.

Обратимые реакции. Для реакции типа



закон действующих масс записывается следующим образом:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_+ C_A - k_- C_B, \quad (5.2)$$

где k_+ и k_- – константы скорости прямой и обратной реакции соответственно.

Решение этого уравнения имеет вид

$$k_+ + k_- = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A} - C_{A,\infty}}{C_A - C_{A,\infty}} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{B,\infty}}{C_{B,\infty} - C_B}, \quad (5.3)$$

где $C_{0,A}$, C_A и $C_{A,\infty}$ – соответственно начальная, текущая (в момент времени t) и равновесная концентрации исходного реагента А; $C_{B,\infty}$ и C_B – равновесная и текущая концентрации продукта реакции В.

Состояние равновесия, в которое приходит система с течением времени, характеризуется константой равновесия (K), связанной с равновесными концентрациями участников реакции ($C_{A,\infty}$ и $C_{B,\infty}$) и константами скорости прямой (k_+) и обратной реакций (k_-) соотношением (5.4):

$$K = \frac{C_{B,\infty}}{C_{A,\infty}} = \frac{k_+}{k_-}. \quad (5.4)$$

Решая систему уравнений (5.3), (5.4), можно определить значения k_+ , k_- и K для исследуемой реакции.

Параллельные реакции. Для параллельных реакций



кинетическое уравнение, с учетом принципа независимости реакций, записывается как

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A, \quad (5.6)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакций образования веществ В и D соответственно.

Решение этого уравнения имеет тот же вид, что и для необратимой реакции 1-го порядка:

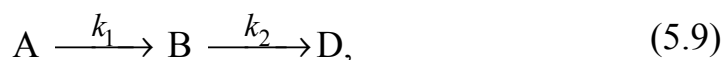
$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A}. \quad (5.7)$$

Для параллельных реакций отношение концентраций продуктов в любой момент времени постоянно и равно отношению констант скоростей соответствующих реакций:

$$\frac{C_B}{C_D} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (5.8)$$

Решение системы уравнений (5.7), (5.8) позволяет найти константы скорости параллельных реакций k_1 и k_2 .

Последовательные реакции. Если образование вещества D из вещества A протекает в две стадии, через образование промежуточного продукта (полупродукта) В:



то, применяя к этой системе закон действующих масс и принцип независимости химических реакций, можно записать:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A; \quad (5.10)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B; \quad (5.11)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_B, \quad (5.12)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости 1-й (образование вещества В) и 2-й стадии (образование вещества D) соответственно.

Решая систему уравнений (5.10)–(5.12) при условии, что в начальный момент времени вещества В и D в реакционной смеси отсутствуют ($C_{0,B} = C_{0,D} = 0$), получим:

$$C_A = C_{0,A} \exp(-k_1 t); \quad (5.13)$$

$$C_B = C_{0,A} \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]; \quad (5.14)$$

$$C_D = C_{0,A} \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) \right]. \quad (5.15)$$

Концентрация промежуточного продукта В достигает максимума при

$$t_{\text{макс}} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}. \quad (5.16)$$

Величина максимума определяется соотношением констант k_1 и k_2 : если $k_1 > k_2$, то промежуточный продукт быстро накапливается и медленно расходуется; если $k_2 > k_1$, то полупродукт не успевает накапливаться и его концентрация в любой момент времени мала*.

5.1. Примеры

Пример 1. Обратимая реакция $A \rightleftharpoons B$ (k_+ , k_-) протекает до состояния равновесия, в котором $C_{B,\infty} = 0,3$ моль \cdot л $^{-1}$. Начальные концентрации веществ А и В равны соответственно 0,9 и 0 моль \cdot л $^{-1}$. Определить константы скорости прямой (k_+) и обратной реакции (k_-), а также величину константы равновесия (K) и степень превращения вещества А через 30 мин после начала реакции (α_A), если известно, что через 5 мин после начала реакции концентрация вещества А составила 0,8 моль \cdot л $^{-1}$.

*В этом случае при анализе кинетических уравнений можно использовать приближенный метод квазистационарных концентраций (см. раздел 6).

Решение. Из уравнения реакции следует, что $\Delta C_A = \Delta C_B$, откуда, с учетом того, что $C_{0,B} = 0$, вытекает, что равновесная концентрация вещества А равна $C_{A,\infty} = C_{0,A} - C_{B,\infty} = 0,9 - 0,3 = 0,6$ моль \cdot л $^{-1}$.

Зная $C_{A,\infty}$ и $C_{B,\infty}$, из уравнения (5.4) легко рассчитать величину K :

$$K = \frac{C_{B,\infty}}{C_{A,\infty}} = \frac{0,3}{0,6} = 0,5.$$

Используя уравнение (5.3), определим величину $(k_+ + k_-)$:

$$k_+ + k_- = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A} - C_{A,\infty}}{C_A - C_{A,\infty}} = \frac{1}{5} \ln \frac{0,9 - 0,6}{0,8 - 0,6} = 0,081.$$

Из выражения для константы равновесия (5.4) следует, что $2k_+ = k_-$. Подставляя данное выражение в предыдущую формулу, получим: $k_+ = 0,027$ мин $^{-1}$, $k_- = 0,054$ мин $^{-1}$.

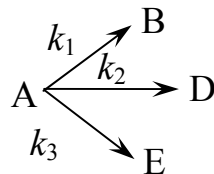
Для нахождения α_A вначале определим величину концентрации вещества А через 30 мин после начала реакции. Из выражения (5.3) следует, что

$$\begin{aligned} C_A &= C_{A,\infty} + (C_{0,A} - C_{A,\infty}) \exp[-(k_+ + k_-)t] = \\ &= 0,6 + (0,9 - 0,6) \exp[-(0,027 + 0,054)30] = 0,626 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \end{aligned}$$

откуда

$$\alpha_A = \frac{\Delta C_A}{C_{0,A}} = \frac{0,9 - 0,626}{0,9} = 0,304, \text{ или } 30,4\%.$$

Пример 2. Реакция разложения вещества А протекает одновременно по трем направлениям:



Через 15 мин после начала реакции концентрации веществ В, D и E составили 0,10, 0,15 и 0,20 моль \cdot л $^{-1}$ соответственно. Определить константы скорости отдельных стадий (k_1 , k_2 , k_3) и степень превращения вещества А (α_A) через 30 мин после начала реакции, если $C_{0,A} = 0,9$ моль \cdot л $^{-1}$.

Решение. Сумму констант скорости отдельных стадий ($k_1 + k_2 + k_3$) можно, в соответствии с формулой (5.7), найти из уравнения

$$k_1 + k_2 + k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A},$$

где, в соответствии с уравнением реакции, $C_A = C_{0,A} - C_B - C_D - C_E$, поэтому

$$k_1 + k_2 + k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{0,9}{0,9 - 0,10 - 0,15 - 0,2} = 0,0462 \text{ мин}^{-1}.$$

В соответствии с (5.8) можно записать:

$$k_1 : k_2 : k_3 = C_B : C_D : C_E, \text{ или}$$

$$k_2 = \frac{C_D}{C_B} k_1 = \frac{0,15}{0,10} k_1 = 1,5k_1; \quad k_3 = \frac{C_E}{C_B} k_1 = \frac{0,2}{0,1} k_1 = 2k_1.$$

Таким образом, $k_1 + 1,5k_1 + 2k_1 = 0,0462 \text{ мин}^{-1}$, откуда $k_1 = 0,0103 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 0,0154 \text{ мин}^{-1}$, $k_3 = 0,0205 \text{ мин}^{-1}$.

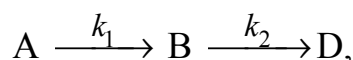
Для нахождения α_A вначале определим концентрацию вещества А в системе через 30 мин после начала реакции:

$$C_A = C_{0,A} \exp[-(k_1 + k_2 + k_3)t] = 0,9 \exp[-0,0462 \cdot 30] = 0,225 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1},$$

откуда

$$\alpha_A = \frac{\Delta C_A}{C_{0,A}} = \frac{0,9 - 0,225}{0,9} = 0,75, \text{ или } 75\%.$$

Пример 3. Превращение вещества А в вещество D протекает в две стадии:



при этом константы скорости элементарных стадий составляют $k_1 = 0,25 \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 0,10 \text{ мин}^{-1}$, а начальная концентрация вещества А равна $0,8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ($C_{0,B} = C_{0,D} = 0$). Рассчитать время, за которое концентрация промежуточного продукта В достигает максимума ($t_{\text{макс}}$), а также найти концентрации всех участников реакции (А, В и D) в этот момент времени.

Решение. Величину $t_{\text{макс}}$ рассчитаем с помощью уравнения (5.16):

$$t_{\text{макс}} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} = \frac{\ln(0,25/0,10)}{0,25 - 0,10} = 6,11 \text{ мин}.$$

Зная $t_{\text{макс}}$, концентрации участников реакции в этот момент времени можно определить при помощи уравнений (5.13)–(5.15):

$$C_A = C_{0,A} \exp(-k_1 t) = 0,8 \exp(-0,25 \cdot 6,11) = 0,174 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1};$$

$$C_B = C_{0,A} \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] =$$

$$= 0,8 \frac{0,10}{0,25 - 0,10} [\exp(-0,10 \cdot 6,11) - \exp(-0,25 \cdot 6,11)] = 0,174 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1};$$

$$C_D = C_{0,A} \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) \right] =$$

$$= 0,8 \left[1 - \frac{0,25}{0,25 - 0,10} \exp(-0,10 \cdot 6,11) + \frac{0,10}{0,25 - 0,10} \exp(-0,25 \cdot 6,11) \right] =$$

$$= 0,452 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

5.2. Задачи

1. Превращение роданида аммония (NH_4SCN) в тиомочевину ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) – обратимая реакция 1-го порядка. Рассчитать константы скорости прямой и обратной реакции, используя следующие экспериментальные данные ($\alpha_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ – степень превращения NH_4SCN):

| | | | | | | |
|--------------------------------------|-----|-----|------|------|------|----------|
| t , мин | 0 | 19 | 38 | 48 | 60 | ∞ |
| $\alpha_{\text{NH}_4\text{SCN}}$, % | 2,0 | 6,9 | 10,4 | 12,3 | 13,6 | 23,2 |

Рассчитать также величину константы равновесия исследуемой реакции (K) и время, за которое прореагировало 15% NH_4SCN .

2. Обратимая реакция $A \rightleftharpoons B$ протекает до состояния равновесия, в котором концентрация вещества В равна $C_{B,\infty} = 0,3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Начальные концентрации участников реакции равны: $C_{0,A} = 0,6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C_{0,B} = 0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Через 10 мин после начала реакции концентрация вещества В составила $0,25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Определить константы скорости прямой и обратной реакции, а также степень превращения вещества А через 5 мин после начала реакции.

3. Для обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ с начальными концентрациями $C_{0,A} = 0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C_{0,B} = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ через 25 ч после начала реак-

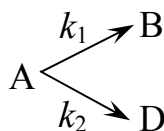
ции концентрация вещества А составила $0,175 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а при достижении состояния равновесия она уменьшилась до $0,075 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Рассчитать скорости прямой и обратной реакции, а также степень превращения вещества А через 50 ч после начала реакции.

4. *Цис-транс*-изомеризация стильбена (1,2-дифенилэтилена) – обратимая реакция 1-го порядка. Определить значения констант скорости прямой и обратной реакции, используя следующие экспериментальные данные ($\alpha_{\text{цис}}$ – доля *цис*-изомера в смеси):

| | | | | | | |
|---------------------------|-----|------|------|------|-------|----------|
| t , мин | 0 | 30,5 | 63,6 | 121 | 200,1 | ∞ |
| $\alpha_{\text{цис}}$, % | 100 | 88,1 | 79,3 | 70,0 | 48,5 | 17,0 |

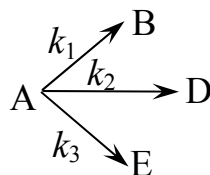
Определить момент времени, при котором смесь будет состоять из равных количеств *цис*- и *транс*-изомеров стильбена.

5. В параллельных реакциях 1-го порядка



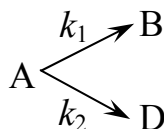
выход вещества В равен 55%, а время превращения вещества А на 30% составляет 12 мин. Определить константы скорости отдельных стадий (k_1 и k_2), а также время, за которое вещество А прореагирует на 75%.

6. Реакция разложения вещества А может протекать параллельно по трем направлениям:



Концентрации продуктов в смеси через 15 мин после начала реакции составили: $C_B = 0,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C_D = 0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $C_E = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Определите константы скорости отдельных стадий, если известно, что период полупревращения вещества А составляет 25 мин.

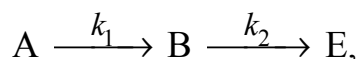
7. Показать, что при двух параллельных реакциях



энергия активации суммарной реакции разложения вещества А связана с энергиями активации отдельных стадий следующим уравнением:

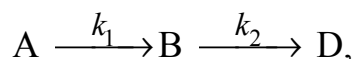
$$E_A = \frac{k_1 E_{A,1} + k_2 E_{A,2}}{k_1 + k_2}.$$

8. Превращение вещества А в продукт Е протекает в две стадии:



при этом константы скорости элементарных стадий составляют $k_1 = 0,15 \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 0,35 \text{ мин}^{-1}$, а начальная концентрация вещества А равна $0,9 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ($C_{0,B} = C_{0,E} = 0$). Рассчитать время, за которое концентрация промежуточного продукта В достигает максимума ($t_{\text{макс}}$), и концентрации всех участников реакции (А, В и Е) в этот момент времени.

9. Превращение вещества А в продукт D протекает в две стадии:



Значения констант скорости отдельных стадий равны $k_1 = 0,45 \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 0,05 \text{ мин}^{-1}$, начальная концентрация вещества А составляет $0,55 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ($C_{0,B} = C_{0,D} = 0$). Найти время, за которое концентрация промежуточного продукта В достигает максимума ($t_{\text{макс}}$), и концентрации веществ А, В и D в этот момент времени.

10. Кинетика обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ исследована при двух температурах, при этом получены следующие экспериментальные данные (α_B – содержание вещества В в смеси):

| $T = 293 \text{ К}$ | | | | |
|---------------------|-----|------|------|----------|
| $t, \text{ мин}$ | 0 | 10 | 10 | ∞ |
| $\alpha_B, \%$ | 2,0 | 21,5 | 31,0 | 39,7 |
| $T = 313 \text{ К}$ | | | | |
| $t, \text{ мин}$ | 0 | 3 | 9 | ∞ |
| $\alpha_B, \%$ | 2,0 | 27,1 | 45,2 | 50,7 |

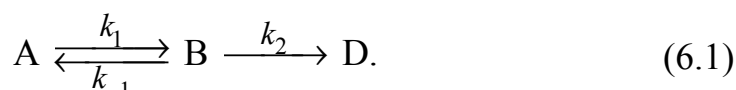
Определить: а) энергии активации прямой и обратной стадий; б) константы равновесия исследуемой реакции при двух температурах; в) тепловой эффект прямой реакции.

11. Константа скорости прямой реакции $\text{NH}_4\text{SCN} \leftrightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ при 298 К равна $7,66 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$. Константа равновесия при этой же температуре составляет 1,30. Определить время, за которое прореагирует 40% исходного вещества, если известно, что в начальный момент времени в системе присутствовал только роданид аммония.

6. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Для большинства сложных реакций, содержащих несколько элементарных стадий, кинетические уравнения настолько сложны, что могут быть решены только численным интегрированием. Вместе с тем, константы скорости отдельных стадий сложных реакций могут очень сильно различаться ($k_i \gg k_j$), что позволяет использовать при решении кинетических уравнений приближенные методы.

Рассмотрим два основных метода – метод квазистационарных (стационарных) концентраций и квазиравновесное приближение – на примере следующей кинетической схемы:



1. *Метод (приближение) квазистационарных концентраций* используют, если в ходе реакции образуются неустойчивые промежуточные вещества.* Если скорость распада этих веществ намного превышает скорость их образования, то концентрация этих веществ в любой момент времени мала и, следовательно, мала скорость ее изменения, которую приближенно принимают равной нулю. Условие квазистационарности позволяет выразить концентрацию промежуточных веществ через концентрации исходных реагентов, что существенно упрощает кинетические уравнения.

Для схемы (6.1) система кинетических уравнений имеет вид:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A + k_{-1} C_B; \quad (6.2)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_{-1} C_B - k_2 C_B; \quad (6.3)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_B. \quad (6.4)$$

*Данный метод обычно применяют к реакциям с участием свободных радикалов, которые являются реакционноспособными неустойчивыми частицами.

Если $k_2 \gg k_1$, то В – неустойчивый полупродукт, концентрацию которого можно считать квазистационарной:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_{-1} C_B - k_2 C_B \approx 0, \quad (6.5)$$

откуда

$$C_B = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} C_A. \quad (6.6)$$

Скорость образования вещества D равна

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} C_A. \quad (6.7)$$

Как видно, использование этого приближения позволило выразить скорость образования продукта (вещества D) через концентрацию исходного реагента (вещества A), установить порядок реакции (1-й), а также выразить эффективную константу скорости реакции через константы скорости отдельных элементарных стадий.

2. *Квазиравновесное приближение* применяют, когда одна из реакций обратима, причем равновесие быстро устанавливается и медленно нарушается. Для схемы (6.1) это условие выражается неравенством $k_2 \ll k_{-1}$. В данном случае концентрацию промежуточного вещества В можно выразить через константу равновесия (K):

$$C_B = K C_A = \frac{k_1}{k_{-1}} C_A. \quad (6.8)$$

Скорость реакции равна

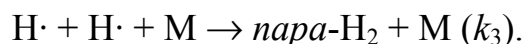
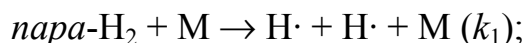
$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} C_A. \quad (6.9)$$

Вновь, как и в методе квазистационарных концентраций, мы получили уравнение для реакции 1-го порядка, однако с другой величиной эффективной константы скорости. Уравнение (6.7) сводится к уравнению (6.9), если $k_2 \ll k_{-1}$.

Из рассмотрения данной схемы следует, что приближение квазистационарных концентраций и квазиравновесное приближение в каком-то смысле противоположны друг другу: первое применимо, если промежуточное вещество распадается быстро, второе – если оно распадается медленно.

6.1. Примеры

Пример 1. Реакция конверсии *пара*-водорода в *орто*-водород протекает по следующему механизму (M – инертная частица):



Применяя метод стационарных концентраций, получить выражение для скорости конверсии *пара*-водорода.

Решение. Из второго уравнения следует, что скорость образования *орто*-водорода равна

$$w = k_2 C_{\text{H}\cdot} C_{\text{пара-H}_2}.$$

Для решения задачи необходимо исключить из этого выражения концентрацию неустойчивого вещества – атомов водорода. Это можно проделать, приняв, что она не изменяется со временем:

$$\frac{dC_{\text{H}\cdot}}{dt} = 2k_1 C_{\text{пара-H}_2} C_{\text{M}} - 2k_3 C_{\text{H}\cdot}^2 C_{\text{M}} \approx 0,$$

откуда

$$C_{\text{H}\cdot} = \sqrt{\frac{k_1 C_{\text{пара-H}_2}}{k_3}}.$$

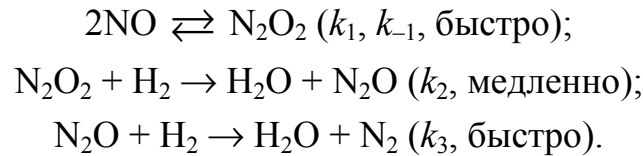
При оценке скорости изменения концентрации атомов водорода было учтено, что в первой и третьей реакциях образуется и расходуется по два атома H·, а во второй реакции число атомов водорода не изменяется. Подставляя $C_{\text{H}\cdot}$ из последней формулы в выражение для скорости реакции, получаем

$$w = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_3}} C_{\text{пара-H}_2}^{3/2}.$$

Из последней формулы видно, как в сложной реакции может получиться дробный порядок.

Пример 2. Скорость реакции $2\text{H}_{2,\text{газ}} + 2\text{NO}_{\text{газ}} \rightarrow \text{N}_{2,\text{газ}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$ описывается кинетическим уравнением $w = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2}$.

Механизм данной реакции было предложено описать следующей совокупностью уравнений:



Совместим ли предлагаемый механизм с экспериментально полученным кинетическим уравнением?

Решение. При решении данной задачи одновременно используются два основных приближенных метода: квазиравновесный и квазистационарный. Скорость образования азота равна скорости третьей, последней стадии:

$$w = \frac{dC_{\text{N}_2}}{dt} = k_3 C_{\text{N}_2\text{O}} C_{\text{H}_2}.$$

Оксид азота (I) N_2O медленно образуется в ходе второй стадии и быстро расходуется при протекании третьей, вследствие чего концентрация этого вещества все время мала и к нему можно применить квазиравновесное приближение:

$$\frac{dC_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k_2 C_{\text{N}_2\text{O}_2} C_{\text{H}_2} - k_3 C_{\text{N}_2\text{O}} C_{\text{H}_2} \approx 0,$$

откуда следует, что скорость образования азота равна скорости второй стадии реакции $w = k_2 C_{\text{N}_2\text{O}_2} C_{\text{H}_2}$. Равновесие в реакции образования N_2O_2 (первая стадия реакции) устанавливается быстро, поэтому к N_2O_2 можно применить квазиравновесное приближение:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_{\text{N}_2\text{O}_2}}{C_{\text{NO}}^2}.$$

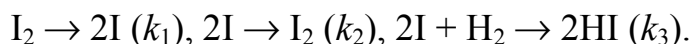
Подставляя квазиравновесную концентрацию N_2O_2 в выражение для скорости второй стадии, получаем следующее выражение для скорости образования азота:

$$w = \frac{dC_{\text{N}_2}}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} C_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2}.$$

Полученное выражение полностью соответствует экспериментально установленному кинетическому уравнению с эффективной константой скорости $k = k_1 k_2 / k_{-1}$.

6.2. Задачи

1. Для газофазной реакции получения иодоводорода из простых веществ $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ предложен следующий механизм:



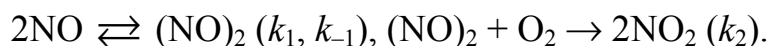
Используя квазиравновесное приближение, вывести уравнение для скорости образования HI и показать, что реакция имеет 2-й порядок.

2. Для газофазной реакции $\text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + 1/2\text{Cl}_2$ предложен следующий двухстадийный механизм:



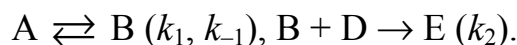
Применяя метод квазистационарных концентраций, вывести уравнение для скорости разложения NO_2Cl .

3. Для тримолекулярной газофазной реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ предложен следующий механизм:



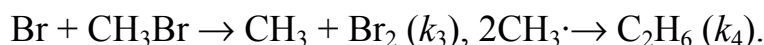
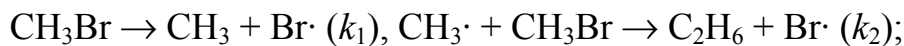
Определить порядок суммарной реакции, полагая, что первая стадия протекает быстро, а вторая – медленно.

4. Составить кинетические уравнения для следующего механизма газофазной реакции:



Определить скорость образования продукта реакции (вещества E) в приближении квазистационарных концентраций. Показать, что при высоких давлениях реакция может протекать по 1-му, а при низких давлениях – по 2-му порядку.

5. Реакция разложения бромметана $2\text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Br}_2$ в газовой фазе может протекать по следующему механизму:



Используя метод квазистационарных концентраций, найти выражение для скорости образования этана.

7. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

Скорость химических реакций, в которых участвуют ионы, заметно изменяется при добавлении к раствору различных электролитов, что может быть обусловлено разными причинами. Во-первых, изменение ионной силы раствора при введении в него дополнительных (помимо участвующих в реакции) электролитов приводит к изменению активностей участников химической реакции, что скажется на величине константы скорости и скорости химической реакции.

Если в растворе протекает реакция типа



то зависимость константы скорости этой реакции от ионной силы раствора (I) выражается соотношениями (7.2), (7.3), первое из которых применяют, если $I < 0,02$, а второе, если $0,02 < I < 0,2$:

$$\ln k = \ln k_0 + 2Az_A z_B \sqrt{I}; \quad (7.2)$$

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{2Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (7.3)$$

где k и k_0 – константа скорости реакции (7.1) при данной и нулевой ионной силе раствора; A – коэффициент, зависящий от природы растворителя и температуры^{*}; z_A и z_B – заряды взаимодействующих ионов А и В; I – ионная сила раствора, рассчитываемая по формуле (7.4):

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2, \quad (7.4)$$

где C_i и z_i – молярная концентрация и заряд i -го иона в растворе.

Как видно из уравнений (7.2), (7.3), скорость и константа скорости реакций в разбавленных растворах электролитов с ростом ионной силы раствора увеличиваются, если взаимодействуют

^{*} В водных растворах при температуре 298 К $A \approx 0,509$.

ионы с одинаковым знаком заряда, и уменьшаются, если взаимодействуют ионы с разными знаками заряда. Если один из реагентов – молекула, то $z_A z_B = 0$ и скорость такой реакции в разбавленном растворе не зависит от его ионной силы.

Изменение скорости и константы скорости химической реакции при изменении ионной силы раствора называется *первичным солевым эффектом*. Присутствие в растворе дополнительных (помимо участвующих в реакции) электролитов может, кроме того, влиять на концентрацию взаимодействующих ионов слабого электролита (воздействуя на его диссоциацию или гидролиз); вызванное этим изменение скорости реакции называется *вторичным солевым эффектом*.

Вещество, изменяющее скорость химической реакции, но не изменяющееся в ее ходе, называется *катализатором*. Положительный катализатор ускоряет химическую реакцию, отрицательный (*ингибитор*) – замедляет ее. В общем уравнении реакции катализатор не входит, он участвует в промежуточных стадиях и выделяется к концу реакции в неизменном количестве.

Различают *гомогенный* и *гетерогенный катализ*. При гомогенном катализе участники реакции и катализатор находятся в одной фазе, при гетерогенном – в различных фазах.

При гомогенном положительном катализе действие катализатора объясняется образованием активированного комплекса (АК), в состав которого входит катализатор. Энергия активации образования АК в присутствии катализатора значительно меньше, чем в его отсутствие, что и обуславливает увеличение скорости реакции.

Эффективность гомогенного катализа возрастает при увеличении концентрации катализатора в растворе. Между константой скорости реакции в присутствии катализатора ($k_{\text{кат}}$) и концентрацией катализатора ($C_{\text{кат}}$) часто наблюдается линейная зависимость

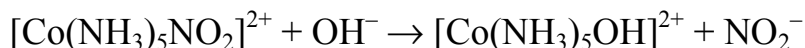
$$k_{\text{кат}} = k + \alpha C_{\text{кат}}, \quad (7.5)$$

где k – константа скорости реакции в отсутствие катализатора; α – каталитический коэффициент.

Действие катализатора специфично: катализаторы, увеличивающие скорость одних реакций, могут не оказывать никакого влияния на скорость других реакций. Введение в систему катализатора не влияет на величину константы равновесия протекающей в системе реакции, но ускоряет наступление в системе химического равновесия, увеличивая одновременно скорость прямой и обратной реакции.

7.1. Примеры

Пример 1. Константа скорости протекающей в водном растворе при температуре 298 К химической реакции



при начальных концентрациях исходных реагентов, равных $0,025 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, составила $0,0235 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Рассчитайте, чему будет равна константа скорости реакции, если в раствор ввести дополнительный электролит – NaCl ($C_{\text{NaCl}} = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$).

Решение. Константа скорости реакции, протекающей в растворе между ионами, зависит от ионной силы раствора, причем для растворов с разной ионной силой эта зависимость выражается различным образом. Рассчитаем ионные силы исходного раствора (I_1) и раствора с добавкой NaCl (I_2):

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{1}{2} \left(C_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}} z_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}}^2 + C_{\text{OH}^-} z_{\text{OH}^-}^2 \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left(0,025 \cdot (+2)^2 + 0,025 \cdot (-1)^2 \right) = 0,0625; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_2 &= \frac{1}{2} \left(C_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}} z_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}}^2 + C_{\text{OH}^-} z_{\text{OH}^-}^2 + C_{\text{Na}^+} z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{Cl}^-} z_{\text{Cl}^-}^2 \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left(0,025 \cdot (+2)^2 + 0,025 \cdot (-1)^2 + 0,1 \cdot (+1)^2 + 0,1 \cdot (-1)^2 \right) = 0,1625. \end{aligned}$$

В обоих случаях зависимость константы скорости реакции от ионной силы описывается уравнением (7.3). Запишем это уравнение дважды – для первого раствора (k_1) и для второго (k_2):

$$\begin{aligned} \ln k_1 &= \ln k_0 + \frac{1,018 \cdot 2 \cdot (-1) \sqrt{I_1}}{1 + \sqrt{I_1}}; \\ \ln k_2 &= \ln k_0 + \frac{1,018 \cdot 2 \cdot (-1) \sqrt{I_2}}{1 + \sqrt{I_2}}. \end{aligned}$$

Вычтя первое уравнение из второго, получим

$$\ln k_2 = \ln k_1 - 2,036 \left(\frac{\sqrt{I_2}}{1 + \sqrt{I_2}} - \frac{\sqrt{I_1}}{1 + \sqrt{I_1}} \right),$$

откуда

$$k_2 = k_1 \exp \left[-2,036 \left(\frac{\sqrt{I_2}}{1 + \sqrt{I_2}} - \frac{\sqrt{I_1}}{1 + \sqrt{I_1}} \right) \right].$$

Подставляя в полученное выражение значения k_1 , I_1 и I_2 , получим $k_2 = 0,0127 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. В соответствии с первичным солевым эффектом, константа скорости реакции, протекающей между ионами, знаки заряда которых противоположны, уменьшается с ростом ионной силы раствора.

Пример 2. В растворе протекает обратимая гомогенная каталитическая реакция. Определите, в каком отношении находятся каталитические коэффициенты прямой (α_+) и обратной реакции (α_-).

Решение. Зависимость констант скорости прямой ($k_{+,кат}$) и обратной реакции ($k_{-,кат}$) от концентрации катализатора ($C_{кат}$), в соответствии с выражением (7.5), имеет вид:

$$k_{+,кат} = k_+ + \alpha_+ C_{кат};$$

$$k_{-,кат} = k_- + \alpha_- C_{кат},$$

где k_+ и k_- – константы скорости прямой и обратной реакции в отсутствие катализатора.

В соответствии с (5.4) и с учетом того, что константа равновесия химической реакции (K) не зависит от концентрации катализатора, можно записать

$$K = \frac{k_{+,кат}}{k_{-,кат}} = \frac{k_+ + \alpha_+ C_{кат}}{k_- + \alpha_- C_{кат}},$$

откуда получаем

$$K = \frac{\alpha_+}{\alpha_-},$$

т. е. отношение каталитических коэффициентов прямой и обратной каталитической реакции равно константе равновесия этой реакции.

Пример 3. Константа скорости гомогенной каталитической реакции 1-го порядка при концентрациях катализатора 0,05 и 0,10 моль \cdot л $^{-1}$ составляет 0,024 и 0,035 мин $^{-1}$ соответственно. Определить, чему будет равна величина периода полупревращения

этой реакции, если концентрацию катализатора увеличить до $0,15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Решение. Используя выражение (7.5), рассчитаем каталитический коэффициент α :

$$k_{\text{кат},1} = k + \alpha C_{\text{кат},1};$$

$$k_{\text{кат},2} = k + \alpha C_{\text{кат},2},$$

откуда

$$\alpha = (k_{\text{кат},2} - k_{\text{кат},1}) / (C_{\text{кат},2} - C_{\text{кат},1}) = 0,22$$

и

$$k = k_{\text{кат},2} - \alpha C_{\text{кат},2} = 0,013 \text{ мин}^{-1}.$$

Константа скорости реакции при концентрации катализатора $0,15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (k_3) составит

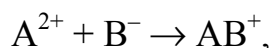
$$k_{\text{кат},3} = k + \alpha C_{\text{кат},3} = 0,046 \text{ мин}^{-1},$$

а период полупревращения реакции при этих условиях, в соответствии с уравнением (2.10), будет равен

$$\tau_{1/2} = 0,693 / 0,046 = 15,1 \text{ мин.}$$

7.2. Задачи

1. Для жидкофазной реакции, протекающей в водном растворе по схеме

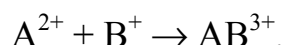


получены значения констант скорости при различных значениях ионной силы раствора:

| | | | |
|---|-------|-------|-------|
| $k, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ | 0,147 | 0,139 | 0,132 |
| I | 0,005 | 0,010 | 0,015 |

Построив график зависимости $\ln k = f(\sqrt{I})$, определить значение константы скорости реакции при нулевой ионной силе раствора (k_0). Рассчитать величину периода полупревращения реакции, если ее проводить в растворе с ионной силой 0,018.

2. Реакция протекает в водном растворе по схеме

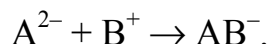


Значения констант скорости этой реакции при различных значениях ионной силы раствора приведены в таблице:

| | | | |
|--|--------|--------|--------|
| $k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ | 0,0770 | 0,0827 | 0,0873 |
| I | 0,03 | 0,05 | 0,07 |

Графическим способом определить значение константы скорости реакции при нулевой ионной силе раствора (k_0). Рассчитать время, за которое реакция пройдет на 75%, если ее проводить в растворе с ионной силой, равной 0,2.

3. Жидкофазная реакция протекает в водной среде по уравнению



Получены значения констант скорости при различных значениях ионной силы раствора:

| | | | |
|--|-------|-------|-------|
| $k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ | 0,538 | 0,478 | 0,442 |
| I | 0,005 | 0,010 | 0,015 |

Используя график зависимости $\ln k = f(\sqrt{I})$, найти значение константы скорости реакции при нулевой ионной силе раствора (k_0). Рассчитать величину периода полупревращения реакции, если ее проводить в растворе с ионной силой 0,015. За какое время реакция пройдет на 80% в растворе, ионная сила которого составляет 0,12?

4. Значения констант скорости гомогенной каталитической реакции при различных концентрациях катализатора представлены в таблице:

| | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|
| $k_{\text{кат}}, \text{мин}^{-1}$ | 0,480 | 0,580 | 0,630 | 0,730 |
| $C_{\text{кат}}, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ | 0,50 | 0,70 | 0,80 | 1,0 |

Определите значение константы скорости реакции в отсутствие катализатора (k) и величину каталитического коэффициента (α). Рассчитать величину периода полупревращения реакции, если ее проводить в растворе, концентрация катализатора в котором составляет $0,6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

5. Для гомогенной каталитической реакции установлена зависимость константы скорости реакции от концентрации катализатора:

| | | | | |
|---|------|------|------|------|
| $k_{\text{кат}}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ | 1,19 | 1,25 | 1,31 | 1,37 |
| $C_{\text{кат}}, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ | 0,80 | 1,00 | 1,20 | 1,40 |

Рассчитать величины константы скорости реакции в отсутствие катализатора (k) и каталитического коэффициента (α). Определить время, за которое реакция пройдет на 80% в растворе, концентрация катализатора в котором равна $0,50 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, если начальные концентрации участников реакции одинаковы и составляют $0,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

8. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

8.1. Колориметрия

Колориметрическую методику (колориметрию) применяют при определении содержания в растворе (концентрации) окрашенного, т. е. поглощающего свет, соединения (в молекулярной или ионной форме). Методика применима для систем, в которых выполняется закон Бугера – Ламберта – Бера*:

$$D = \epsilon Cl, \quad (8.1)$$

где D – оптическая плотность; ϵ – молярный коэффициент поглощения; C – молярная концентрация поглощающего свет вещества; l – толщина слоя поглощающего свет раствора.

Величина ϵ зависит от природы вещества, длины волны падающего света и температуры. Молярный коэффициент поглощения представляет собой оптическую плотность раствора с единичной концентрацией при единичной толщине поглощающего слоя; если C и l измеряют в моль \cdot л⁻¹ и см, то ϵ измеряется в л \cdot моль⁻¹ \cdot см⁻¹ (в СИ размерность ϵ – м² \cdot моль⁻¹).

Для повышения чувствительности методики оптическую плотность раствора определяют в том диапазоне длин волн, в котором вещество наиболее сильно поглощает свет (значения ϵ максимальны); если раствор содержит несколько поглощающих свет веществ, то стараются выбирать интервал длин волн, в котором поглощающая способность различных окрашенных компонентов раствора различается наиболее сильно.

Обработку результатов эксперимента проводят двумя способами. В первом случае по экспериментально определенному значению D рассчитывают текущую концентрацию участника реакции C в явном виде; для этого необходимо знать величины l (обычно указана на кювете) и ϵ (известна не всегда). Во втором

* Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера, оптическая плотность окрашенного раствора пропорциональна концентрации поглощающего свет вещества и толщине поглощающего слоя.

случае кинетическое уравнение для исследуемой реакции выражают не через начальную (C_0) и текущую (C) концентрации исходного реагента, а через начальную (D_0) и текущую (D) оптические плотности окрашенного раствора. Очевидно, что наиболее удобная аналитически форма при таком подходе получается для реакции 1-го порядка, для которой

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t} \ln \frac{D_0 / \epsilon l}{D / \epsilon l} = \frac{1}{t} \ln \frac{D_0}{D}. \quad (8.2)$$

8.1.1. Описание фотометра КФК-3-01

Фотометры фотоэлектрические КФК-3 предназначены для измерения коэффициентов пропускания (T) и оптических плотностей (D) прозрачных жидких растворов, а также для измерения скорости изменения оптической плотности и определения концентрации веществ в растворах после предварительной градуировки прибора.

Рабочий диапазон длин волн КФК-3-01 составляет 315–990 нм при выделяемом спектральном интервале 5 нм. Диапазон измерений составляет 1–100% для коэффициента пропускания, 0–2 для оптической плотности; диапазон показаний – 0,1–100% для T , 0–3 для D и 0,001–9999 единиц концентрации при измерении содержания вещества в растворе. Время установления рабочего режима (прогрев прибора) для КФК-3-01 составляет 10 мин.

Принцип действия фотометров основан на сравнении потока излучения Φ_0 , прошедшего через «холостую пробу» (растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому проводится измерение), и потока излучения Φ , прошедшего через исследуемый раствор. Коэффициент пропускания T и оптическая плотность раствора D рассчитываются по формулам (8.3), (8.4):

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \cdot 100\%; \quad (8.3)$$

$$D = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi}. \quad (8.4)$$

Общий вид фотометра КФК-3-01 приведен на рис. 8.1. Кюветное отделение закрывается крышкой 2. Ввод в световой пучок одной или другой кюветы осуществляется перемещением ручки 7 до

упора влево или вправо. В первом случае в световой пучок вводится кювета с «холостой пробой» (задняя кювета), во втором – кювета с исследуемым раствором. При открытой крышке кюветного отделения шторка автоматически перекрывает световой поток. Ручка *б* служит для поворота дифракционной решетки и установки требуемой длины волны.

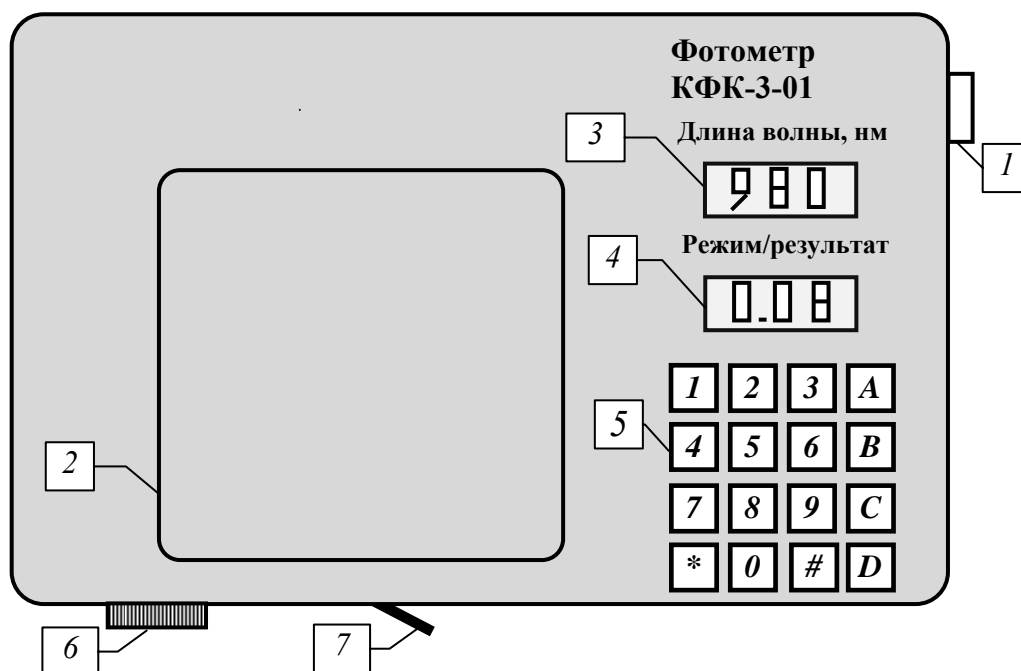


Рис. 8.1. Общий вид фотометра КФК-3-01:

- 1 – тумблер «СЕТЬ»; 2 – крышка кюветного отделения;
 3 – жидкокристаллический дисплей (индикация длины волны);
 4 – жидкокристаллический дисплей (индикация режима и результата измерений); 5 – кнопки управления фотометром;
 6 – ручка установки длины волны; 7 – ручка перемещения кювет

Клавиатура КФК-3-01 состоит из 16 кнопок, предназначенных для выполнения различных режимов работы.

Кнопка «D» многофункциональная: выбор режима работы в «прямой» последовательности (τ – коэффициент пропускания, A – оптическая плотность, C_{ϕ} – концентрация по фактору, C_{c1} – концентрация по одному стандартному раствору, C_{c6} – концентрация по шести стандартным растворам, кинетика) или просмотр введенных значений концентраций стандартных растворов и соответствующих им измеренных оптических плотностей в режиме измерения C_{c6} . «C» – выбор режима работы в обратной последователь-

ности. Кнопка «B» многофункциональная: перевод микропроцессорной системы (МПС) в режим ввода коэффициентов факторизации, концентрации стандартных растворов или перемещение курсора влево при работе в режиме ввода. «A» – перемещение курсора вправо при работе в режиме ввода. Кнопка «#» многофункциональная: градуировка фотометра по «холостой пробе» или перевод МПС в режим измерений оптических плотностей стандартных растворов. «0»–«9» – ввод цифровой информации в память МПС. Кнопка «*» многофункциональная: «,» («запятая») при работе в режиме ввода цифровой информации в память МПС или включение фотометра в режиме «кинетика» при определении скорости изменения оптической плотности.

8.1.2. Измерение оптической плотности

Включить тумблер «СЕТЬ» и открыть крышку кюветного отделения*, подготовка фотометра к работе осуществляется в автоматическом режиме: на верхнем дисплее отображается символ завода-изготовителя «ОАО ЗОМЗ», на нижнем – «ПРОГРЕВ ПРИБОРА» и показания таймера; через 2,5 мин на верхнем дисплее отображается надпись – шифр фотометра «КФК-3-01»; через 5 мин автоматически учитывается «нулевой отсчет», включается источник излучения: на верхнем дисплее отображается значение длины волны в нанометрах, на нижнем – надпись «ПРОГРЕВ ЛАМПЫ» и показания таймера. По истечении 10 мин фотометр выдает звуковой сигнал** готовности к работе, на нижнем дисплее отображается надпись – «ГОТОВ К РАБОТЕ. ВВЕДИТЕ РЕЖИМ». Фотометр готов к работе***.

Ручкой *b* установить требуемую длину волны. Установку длины волны необходимо выполнять подводкой со стороны коротких длин волн к более длинным. Если при установке значение длины волны превысило требуемое, необходимо вернуться на 20–30 нм к

* В дальнейшем крышку кюветного отделения закрывать только на время проведения измерений.

** Для отключения звукового сигнала необходимо нажать кнопку «D».

*** Для сокращения времени подготовки фотометра к работе при закрытой крышке кюветного отделения после включения тумблера «СЕТЬ» последовательно 2 раза с интервалом 20–30 с нажать кнопку «D». После звукового сигнала и появления надписи «ГОТОВ К РАБОТЕ. ВВЕДИТЕ РЕЖИМ» фотометр готов к работе. Погрешность измерений при этом не нормируется.

более коротким волнам и повторно подвести к требуемому значению длины волны.

Кювету сравнения заполнить дистиллированной водой (или контрольным раствором) и установить в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювету с исследуемым раствором – в ближнее гнездо кюветодержателя. Жидкость наливается в кюветы до метки на боковой стороне кюветы или немного выше уровня метки. При заполнении кюветы жидкостью и установке кюветы в кюветодержатель нельзя касаться рабочих участков поверхностей (ниже метки на боковой стороне кюветы), поскольку наличие загрязнений или капель жидкости на рабочей поверхности кюветы приводит к получению неверных результатов измерений.

Ручку перемещения кювет 7 установить в левое положение и закрыть крышку кюветного отделения. Кнопкой «D» выбрать режим измерения «A – оптическая плотность», нажать кнопку «#», при этом на верхнем дисплее отображается надпись «ГРАДУИРОВКА», которая через 2–3 с исчезает и вместо нее появляется надпись «ИЗМЕРЕНИЕ»; на нижнем дисплее отображается значение «A = 0,000 ± 0,002» (если значение отображается с большим отклонением, необходимо повторно нажать кнопку «#»). Ручку 7 переместить вправо до упора, при этом на нижнем дисплее отображается значение оптической плотности исследуемого раствора. После завершения измерений ручку 7 переместить в левое положение, нажать кнопку «D» и открыть крышку кюветного отделения.

8.2. Поляриметрия

Данная методика применяется для определения содержания в растворе (концентрации) оптически активных веществ, которые способны изменять (вращать) плоскость поляризации света.

При прохождении через растворы таких веществ плоскополяризованного света плоскость его поляризации изменяет свое положение, иначе говоря, плоскость поляризации вышедшего из раствора луча света по сравнению с плоскостью поляризации падающего на раствор луча света оказывается повернутой на некоторый угол, называемый углом вращения плоскости поляризации (α).

Величина этого угла тем больше, чем большее число молекул оптически активного вещества встречается в растворе на пути

плоскополяризованного светового луча. Таким образом, величина угла вращения зависит от природы оптически активного вещества, его концентрации в растворе и от толщины слоя раствора и может быть рассчитана по уравнению (8.5):

$$\alpha = \alpha_M Cl, \quad (8.5)$$

где α_M – молярный коэффициент вращения (постоянная поляризации или удельное вращение); C – молярная концентрация вещества; l – толщина слоя раствора.

Величина α_M зависит от природы вещества, длины волны падающего света, природы растворителя и температуры, при этом α_M убывает приблизительно обратно пропорционально квадрату длины волны поляризованного света (вращательная дисперсия). Молярный коэффициент вращения представляет собой угол вращения плоскости поляризации света определенной длины волны раствором оптически активного вещества с единичной концентрацией при единичной толщине поглощающего слоя; если C и l измеряют в моль \cdot л⁻¹ и см, то α_M измеряется в градус (°) \cdot л \cdot моль⁻¹ \cdot см⁻¹ (в СИ размерность α_M – градус (°) \cdot м² \cdot моль⁻¹).

Оптически активные вещества могут быть право- и левовращающими: первые поворачивают плоскость поляризации света вправо (вращение по часовой стрелке), вторые – влево (против часовой стрелки). Для правовращающих веществ $\alpha_M > 0$, для левовращающих – $\alpha_M < 0$.

8.2.1. Описание сахариметров универсальных СУ, СУ-4, СУ-5

Для измерения угла вращения плоскости поляризации используют специальные оптические приборы, называемые поляриметрами (иногда – сахариметрами), причем на практике чаще всего применяют так называемые полутеневые поляриметры (рис. 8.2).

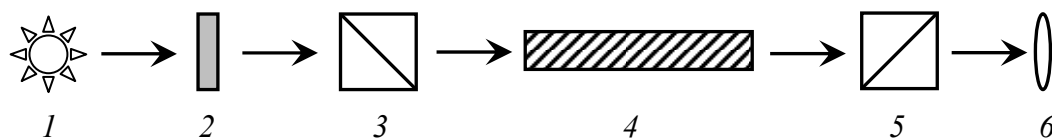


Рис. 8.2. Принципиальная схема поляриметра:
1 – источник света; 2 – светофильтр; 3 – поляризатор;
4 – поляриметрическая трубка; 5 – анализатор; 6 – окуляр

Поляризатор 3 состоит из двух призм Николя, меньшая из которых прикрывает половину поля зрения. Плоскости поляризации призм находятся под некоторым углом друг к другу, поэтому поле зрения, рассматриваемое в окуляр 6, разделено на две части, отличающиеся по цвету и яркости освещения. Поляризатор неподвижен, а анализатор 5 (также призмы Николя) может вращаться вокруг оптической оси прибора, причем вращением анализатора можно достичь положения, при котором призмы Николя оказываются скрещенными и проходящий световой поток гасится. Если между поляризатором и анализатором поместить раствор, содержащий оптически активное вещество (поляриметрическая трубка 4), то скрещенные призмы уже не будут полностью гасить световой поток, и для достижения затемнения необходим дополнительный поворот анализатора на некоторый угол.

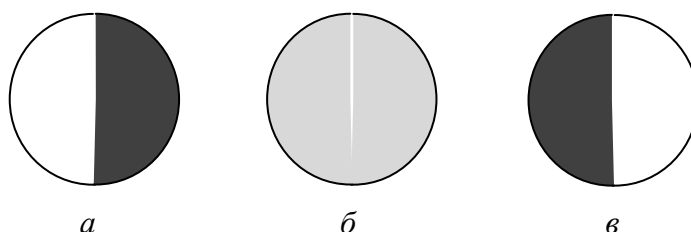


Рис. 8.3. Поле зрения в окуляре полутеневого сахариметра (поляриметра). Положения анализатора: *а* – крайнее левое, *б* – нормальное (нулевое), *в* – крайнее правое

В полутеновом поляриметре положение плоскости поляризации светового луча определяется не по затемнению в окуляре прибора всего поля зрения, а по наступлению равной слабой освещенности (установка на полутень). При других положениях анализатора поле зрения в окуляре разделено на две части различной освещенности или все поле 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. 8.3, *б*), то малейший поворот анализатора вправо (рис. 8.3, *а*) или влево (рис. 8.3, *в*) нарушает равномерность освещения вплоть до резкого контраста в освещенности обеих половин зрения. При отсутствии поляриметрической трубки с раствором, содержащим оптически активное вещество, в желобке поляриметра полутеневое положение должно соответст-

воват нулю по шкале (нулевое положение поляриметра). При исследовании растворов, содержащих оптически активные вещества, угол вращения плоскости поляризации света определяют при помощи верньера (шкалы Нониуса) (рис. 8.4).

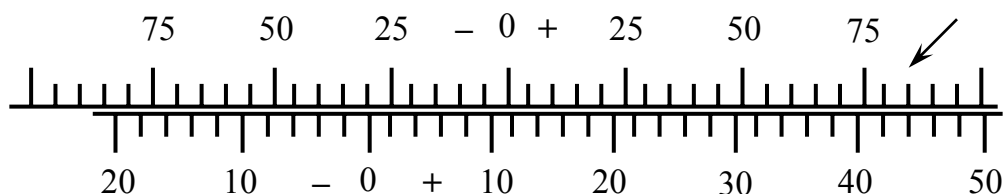


Рис. 8.4. Определение угла вращения плоскости поляризации света при помощи верньера (шкалы Нониуса). На этом рисунке нониус (верхняя шкала) показывает $10,85^\circ$. Целая часть определяется по показаниям нулевого деления нониуса, а дробная – по номеру деления нониуса, совпадающего с делением основной шкалы (показано стрелкой)

Общий вид полутеневых сахариметров (поляриметров) СУ-4 и СУ-5 приведен на рис. 8.5, 8.6.

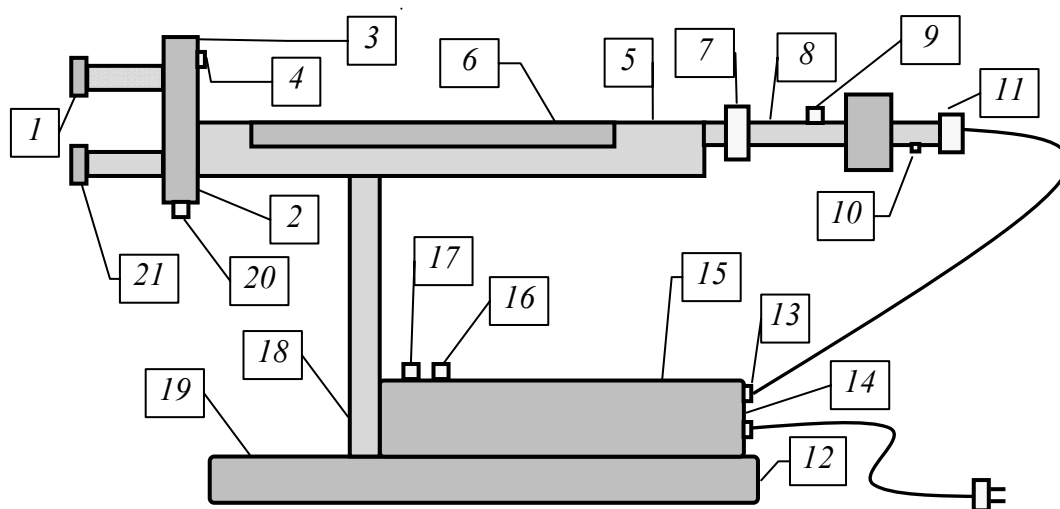


Рис. 8.5. Общий вид сахариметра СУ-4:

- 1 – лупа; 2 – измерительная головка; 3 – винт механизма установки нониуса; 4 – съемный ключ; 5 – кюветное отделение; 6 – крышка кюветного отделения; 7 – траверса; 8 – оправа поляризатора; 9 – поворотная обойма; 10 – регулировочный винт; 11 – осветительный узел; 12 – винт заземления; 13 – вилка разъема; 14 – плавкая вставка; 15 – крышка; 16 – кнопка включения осветителя; 17 – ручка резистора; 18 – стойка; 19 – основание стойки; 20 – клиновидный компенсатор; 21 – зрительная труба

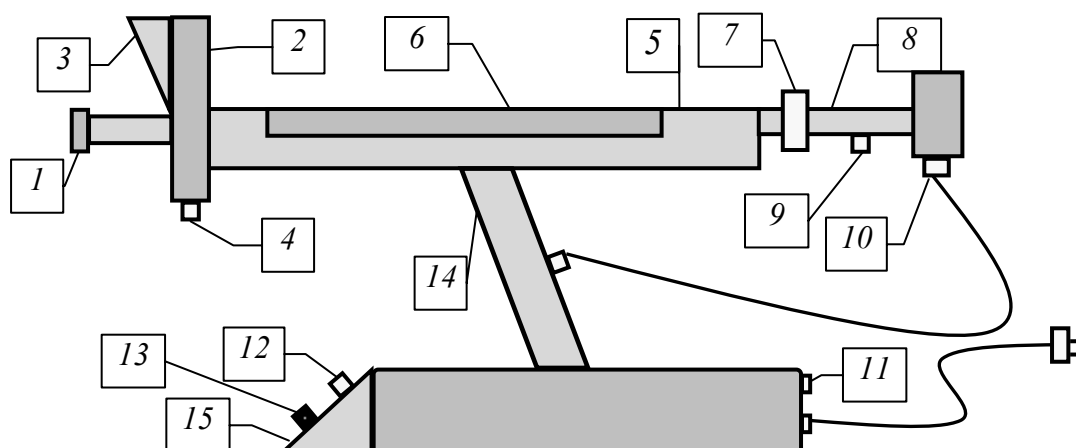


Рис. 8.6. Общий вид сахариметра СУ-5:

- 1 – лупа; 2 – измерительная головка; 3 – монитор для считывания показаний; 4 – клиновой компенсатор; 5 – кюветное отделение; 6 – крышка кюветного отделения; 7 – траверса; 8 – оправка поляризатора; 9 – поворотная обойма; 10 – осветительный узел; 11 – плавкая вставка; 12 – кнопка включения осветителя; 13 – ручка регулировки яркости осветителя; 14 – стойка; 15 – основание стойки

8.2.2. Описание поляриметра POLAX-2L

Поляриметр POLAX-2L является автоматизированным прибором, который относится к полутеневым поляриметрам и позволяет измерять угол вращения плоскости поляризации света раствором, содержащим оптически активное вещество ($-179,95^\circ < \alpha < +180,0^\circ$ с шагом $0,05^\circ$), а также непосредственно содержание сахара в растворе ($-130,0^\circ < Z < +130,0^\circ$ с шагом $0,1^\circ Z$)*. Источником излучения является светоизлучающий диод, генерирующий световой пучок с длиной волны 589 нм. Прибор может функционировать в интервале температур $5-40^\circ\text{C}$ при относительной влажности воздуха не более 80%. Схема поляриметра POLAX-2L приведена на рис. 8.7.

* Международная сахарная шкала (МСШ) широко применяется для определения содержания сахара (сахарозы) в растворах. $100^\circ Z$ МСШ соответствует вращению плоскости поляризации света водным раствором чистой сахарозы с концентрацией $26,000 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, измеренному при 20°C в трубке длиной 0,2 м. Угол вращения плоскости поляризации света данным раствором составляет $34,626^\circ$, таким образом, $1^\circ Z = 0,34626^\circ$, а 1° угла поворота соответствует $2,8880^\circ Z$.

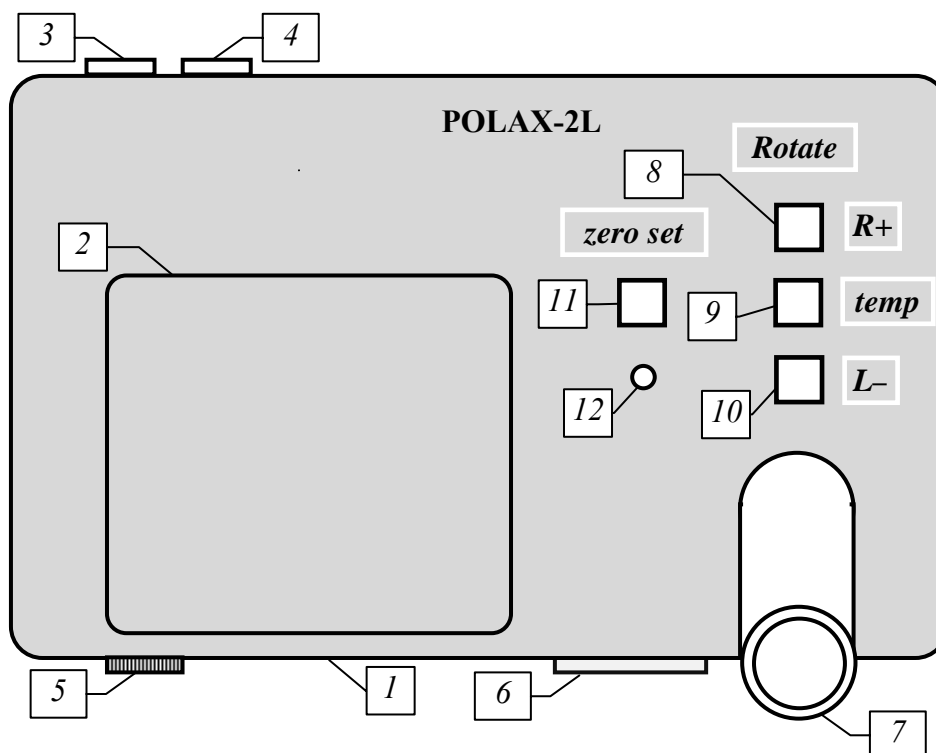


Рис. 8.7. Общий вид поляриметра POLAX-2L:

1 – корпус; 2 – крышка кюветного отделения; 3 – выключатель; 4 – гнездо разъема сетевого кабеля; 5 – кнопка переключения режима измерений (влево – индикация угла вращения плоскости поляризации света, вправо – содержание сахара); 6 – дисплей; 7 – окуляр; 8 – тумблер правосторонней ротации; 9 – тумблер включения режима быстрой ротации/индикации температуры подставки образца; 10 – тумблер левосторонней ротации; 11 – тумблер обнуления показаний (настройка на «нуль»); 12 – лампа готовности прибора к обнулению

8.2.3. Измерение угла вращения плоскости поляризации света при помощи сахариметров СУ, СУ-4, СУ-5

Прибор (СУ, СУ-4, СУ-5) подключить к сети, после чего включить осветитель (кнопка 16 (рис. 8.5) или кнопка 12 (рис. 8.6)). Поляриметрическую трубку заполнить дистиллированной водой таким образом, чтобы в трубке не осталось ни одного пузырька воздуха, и поместить трубку в кюветное отделение. Поворотную обойму 9 установить в положение «С». При помощи ручек 17 (рис. 8.5) или 13 (рис. 8.6) добиться оптимальной (максимальной) освещенности зрительного поля. Вращая клиновой компенсатор (20 (рис. 8.5) или 4 (рис. 8.6)) вправо или влево, добиться того, чтобы яркость

правого и левого полей в окуляре была одинаковой (установка на полутень, рис. 8.3, б). Показания верньера (шкалы Нониуса) при этом (α_0) должны быть равны $0,0^\circ$ (если эти показания несколько отличаются от нуля ($\alpha_0 < 0$ или $\alpha_0 > 0$), то при работе с исследуемым раствором измеренное значение угла вращения плоскости поляризации света ($\alpha_{\text{изм}}$) необходимо откорректировать с учетом величины α_0 : $\alpha_{\text{р-ра}} = \alpha_{\text{изм}} - \alpha_0$).

После настройки сахариметра поляриметрическую трубку заполнить исследуемым раствором, содержащим оптически активное вещество, трубку поместить в кюветное отделение и при помощи клинового компенсатора добиться одинаковой освещенности левого и правого полей в окуляре (установка на полутень, рис. 8.3, б). По верньеру (шкале Нониуса) считать полученный результат.

8.2.4. Измерение угла вращения плоскости поляризации света при помощи поляриметра POLAX-2L

Поляриметр подключить к сети, после чего включить при помощи выключателя 3 (рис. 8.7), заполнить поляриметрическую трубку дистиллированной водой* и поместить трубку в кюветное отделение на подставку. Переключить кнопку переключения режима измерений влево (при этом прибор работает в режиме определения угла вращения плоскости поляризации света) и убедиться в том, что калибровочная лампа включена. Если лампа выключена, то одновременно нажимать тумблеры 8 и 9 или 9 и 10 до тех пор, пока калибровочная лампа не загорится. В окуляре должна наблюдаться картина, изображенная на рис. 8.3, б (установка на полутень); если правая окружность ярче левой (рис. 8.3, а), нажимать тумблер 8, пока яркость полуокружностей не выровняется, если левая полуокружность ярче правой (рис. 8.3, в), яркости полуокружностей выровнять при помощи тумблера 10. Добившись установки поляриметра на полутень (одинаковая яркость правой и левой полуокружностей в окуляре), нажать тумблер обнуления показаний 11. Прибор готов к работе.

*Трубка должна быть полностью заполнена водой; если в ней осталось небольшое количество пузырьков, то их необходимо собрать в воздушную ловушку (утолщение на поляриметрической трубке).

Заполнить поляриметрическую трубку раствором, содержащим оптически активное вещество, поместить трубку в кюветное отделение и наблюдать за картиной в окуляре 7. Сверкающие полуокружности будут иметь различную яркость. Если более яркой является правая окружность, выровнять яркость полей в поле зрения при помощи тумблера 8, если наоборот, использовать тумблер 10*. Показания на дисплее в момент установки одинаковой яркости правой и левой полуокружностей обозначают угол вращения плоскости поляризации света исследуемым раствором.

Если необходимо узнать температуру подставки для образцов (отвечающей температуре жидкости в поляриметрической кювете), нажать тумблер 9 и удерживать его в течение 2–3 с или дольше. На дисплее высветится температура подставки для образцов. Если тумблер 9 отпустить, на дисплее вновь высветится последнее значение, отвечающее углу вращения плоскости поляризации света исследуемым раствором.

8.3. Кондуктометрия

Данная методика применима при исследовании растворов электролитов, поскольку удельная электропроводность электролита в растворе ($\kappa_{в-ва}$, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$) пропорциональна его концентрации:

$$\kappa_{в-ва} = 10^3 \lambda C, \quad (8.6)$$

где λ – эквивалентная электропроводность электролита, $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль экв}$; C – нормальная концентрация электролита, $\text{моль экв} \cdot \text{л}^{-1}$ (для электролитов типа 1 : 1 (NaCl , CH_3COOH , NH_4OH) нормальная концентрация равна молярной).

Непосредственное определение концентрации электролита по формуле (8.6) затруднено по двум причинам. Во-первых, на практике измеряют электропроводность не самого электролита ($\kappa_{в-ва}$), а раствора ($\kappa_{р-ра}$), которая для бинарных (содержащих только растворенное вещество (электролит) и растворитель) растворов определяется выражением (8.7), а для растворов, содержащих несколько электролитов в одном растворителе – соотношением (8.8):

* Для ускорения настройки поляриметра на полутень одновременно с тумблерами 8 или 10 следует нажимать тумблер 9 (включение режима быстрой ротации).

$$\kappa_{\text{р-ра}} = \kappa_{\text{в-ва}} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}}; \quad (8.7)$$

$$\kappa_{\text{р-ра}} = \sum_{i=1}^m \kappa_i + \kappa_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (8.8)$$

где $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ – удельная электропроводность растворителя (воды); κ_i – удельная электропроводность i -го электролита в растворе.

Во-вторых, необходимо учитывать, что эквивалентная электропроводность электролита (λ) также зависит от его содержания в растворе (концентрации), причем эта зависимость носит довольно сложный характер.

Первое затруднение легко обойти, если удельная электропроводность электролита, концентрацию которого в растворе необходимо найти, намного больше удельной электропроводности растворителя и других электролитов, содержащихся в растворе ($\kappa_{\text{в-ва}} \gg \gg \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$, $\kappa_i \gg \kappa_{i \neq 1}$). В этом случае можно считать, что $\kappa_{\text{в-ва}} \approx \kappa_{\text{р-ра}}$. В ином случае вклад остальных компонентов раствора в его электропроводность определяют экспериментально (например, измеряя удельную электропроводность растворителя – чистой воды) либо аналитически.

Второе затруднение разрешается, если известна концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности исследуемого электролита, либо если в ходе кинетического эксперимента она не изменяется (например, если в ходе реакции не изменяется (или практически не изменяется) ионная сила раствора).

8.3.1. Описание настольного кондуктометра ЕС 215

Настольный кондуктометр ЕС 215 фирмы Hanna Instruments (Германия) предназначен для измерения удельной электропроводности жидкостей в пределах $1 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ($1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^1 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$) с использованием четырех диапазонов измерений: 0–199,9 мкСм $\cdot \text{см}^{-1}$ (разрешение 0,1 мкСм $\cdot \text{см}^{-1}$); 200–1999 мкСм $\cdot \text{см}^{-1}$ (разрешение 1 мкСм $\cdot \text{см}^{-1}$); 2,00–19,99 мСм $\cdot \text{см}^{-1}$ (разрешение 0,01 мСм $\cdot \text{см}^{-1}$); 20,0–199,9 мСм $\cdot \text{см}^{-1}$ (разрешение 0,1 мСм $\cdot \text{см}^{-1}$) с точностью $\pm 1\%$ шкалы (исключая ошибку электрода).

Общий вид кондуктометра приведен на рис. 8.8.

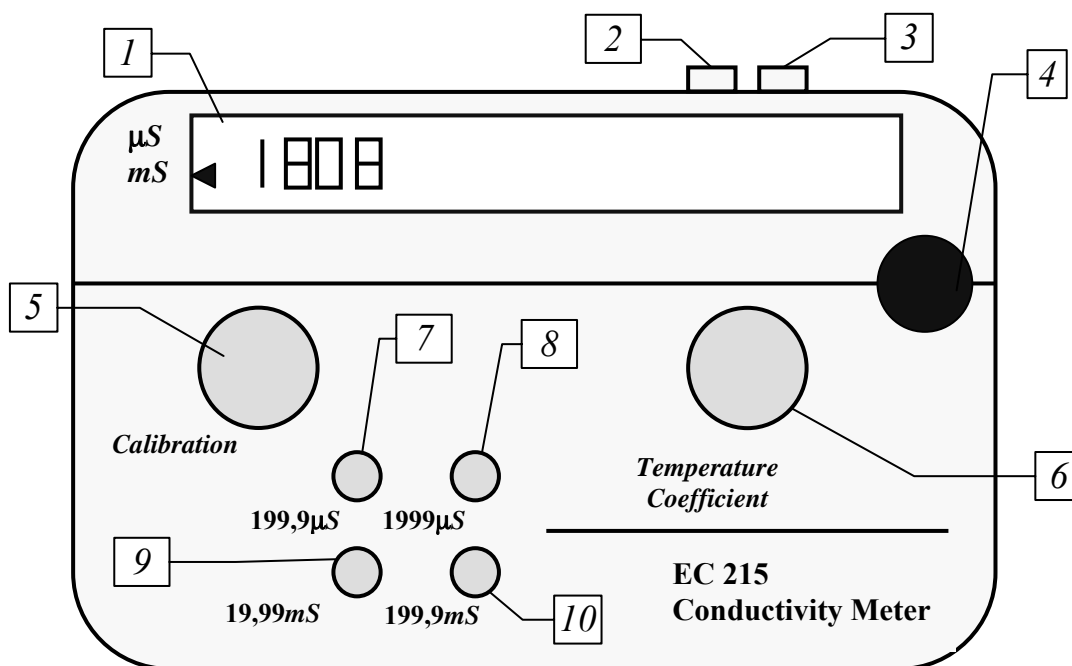


Рис. 8.8. Общий вид кондуктометра EC 215:

1 – жидкокристаллический дисплей: μS – значение выражено в $\text{мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$; mS – значение выражено в $\text{мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ (так, $\mu S \blacktriangleleft 24,6$ соответствует $24,6 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$, $mS \blacktriangleleft 24,6$ соответствует $24,6 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$); 2 – гнездо для подключения электрода; 3 – гнездо для подключения адаптера (электросеть); 4 – переключатель *ON/OFF* (*ВКЛ/ВЫКЛ*); 5 – ручка калибровки кондуктометра (*CALIBRATION*); 6 – ручка установки температурного коэффициента (*TEMPERATURE COEFFICIENT*) электропроводности (по умолчанию выставляется значение $2\%/^{\circ}\text{C}$); 7 – кнопка выбора диапазона $0\text{--}199,9 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$; 8 – кнопка выбора диапазона $200\text{--}1999 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$; 9 – кнопка выбора диапазона $2,00\text{--}19,99 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$; 10 – кнопка выбора диапазона $20,0\text{--}199,9 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$

8.3.2. Калибровка кондуктометра EC 215

Включить прибор нажатием клавиши *ON/OFF*. Тщательно промыть электрод дистиллированной водой (контроль: значение удельной электрической проводимости дистиллированной воды не должно превышать $5 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$).

Заполнить стаканчик для измерений нужным калибровочным раствором*. Поместить электрод в сосуд таким образом, чтобы от-

* Для обеспечения большей точности желательно использовать калибровочный раствор, значение электропроводности которого наиболее близко к электропроводности растворов, планируем для исследования.

верстия в корпусе (патроне) электрода были полностью погружены в раствор. При необходимости слегка постучать электродом о дно сосуда для того, чтобы удалить пузырьки воздуха, оставшиеся в патроне электрода между металлическими контактами.

Установить положение ручки *б* в положение 2%/°C (при необходимости установить другое значение).

При помощи кнопок *8–10* выбрать нужный диапазон измерений: 200–1999 мкСм · см⁻¹ (кнопка *8*) для 0,01 н раствора КСl; 2,00–19,99 мСм · см⁻¹ (кнопка *9*) для 0,1 н раствора КСl; 20,0–199,9 мСм · см⁻¹ (кнопка *10*) для 1 н раствора КСl.*

По истечении нескольких минут, когда показания стабилизируются, при помощи ручки кондуктометра *5* установить на дисплее значение электропроводности калибровочного раствора при 25°C (так, для калибровочного раствора КСl с концентрацией 0,1 моль экв · л⁻¹ $\kappa = 12,88$ мСм · см⁻¹**) .

Для приведения измерений к другой температуре при помощи ручки калибровки кондуктометра *5* установить на дисплее значение электропроводности калибровочного раствора при этой температуре (см. табл. 5 приложения).

Калибровка завершена и кондуктометр готов к работе. Перед измерением электропроводности исследуемых растворов электрод следует тщательно промыть дистиллированной водой (промывание проводить, при необходимости заменяя воду в стакане, до тех пор, пока значение удельной электрической проводимости дистиллированной воды не будет составлять 1–5 мкСм · см⁻¹).

8.3.3. Измерение удельной электрической проводимости

Тщательно промыть электрод дистиллированной водой (значение электропроводности дистиллированной воды должно составлять 1–5 мкСм · см⁻¹).

Заполнить стаканчик для измерений исследуемым раствором. Поместить электрод в сосуд таким образом, чтобы отверстия в

* Если на дисплее отображается «*1*», это означает, что измеряемое значение больше значений, соответствующих выбранному диапазону измерения. В этом случае необходимо выбрать следующий диапазон (с более высокими значениями электропроводности).

** Необходимо помнить, что все последующие измерения будут приведены применительно к 25°C.

корпусе (патроне) электрода были полностью погружены в раствор. При необходимости слегка постучать электродом о дно сосуда для того, чтобы удалить пузырьки воздуха, оставшиеся в патроне электрода между металлическими контактами.

Выбрать соответствующий диапазон измерений и подождать 2–3 мин для настройки температурного сенсора (входящего в состав электрода HI 76303, подключенного к кондуктометру EC 215) на температуру исследуемого раствора.* По истечении 2–3 мин начать измерение электропроводности исследуемого раствора через указанные в методике работы промежутки времени.

Перед проведением измерений электропроводности следующего исследуемого раствора электрод следует тщательно промыть дистиллированной водой для повышения точности измерений.

По окончании измерений электрод тщательно промыть дистиллированной водой (значение электропроводности дистиллированной воды должно составлять 1–5 мкСм · см⁻¹).

8.4. Волюмометрия

Волюмометрический (газометрический) метод анализа применяют при изучении реакций, в ходе которых объем системы, в которой протекает химическая реакция, изменяется (увеличивается, если гомогенная газофазная реакция протекает с увеличением числа моль газа (например, в ходе реакции образуется газофазный продукт), и уменьшается, если реакция протекает с уменьшением числа моль газа).

Примером такой реакции может служить реакция разложения перекиси водорода, протекающая по уравнению



При комнатной температуре в водных растворах этот процесс протекает медленно, но может ускоряться при добавлении в реакционную среду (раствор) катализаторов, в качестве которых могут

*Если на дисплее отображается «1», это означает, что измеряемое значение превышает значения, соответствующие выбранному диапазону измерения. В этом случае необходимо выбрать следующий диапазон (с более высокими значениями электропроводности).

выступать различные соединения: FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2CrO_4 , K_2MoO_4 , $\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{MoO}_4$, $\text{CuSO}_4 + \text{NiSO}_4$ и др. При определенном подборе условий (температура опыта, природа и концентрация катализатора и т. д.) реакция может протекать по первому и близкому к первому порядку. За ходом реакции удобно наблюдать по измерениям объема кислорода, выделившегося в окружающую среду через различные промежутки времени от начала реакции, при помощи установки, изображенной на рис. 8.9.

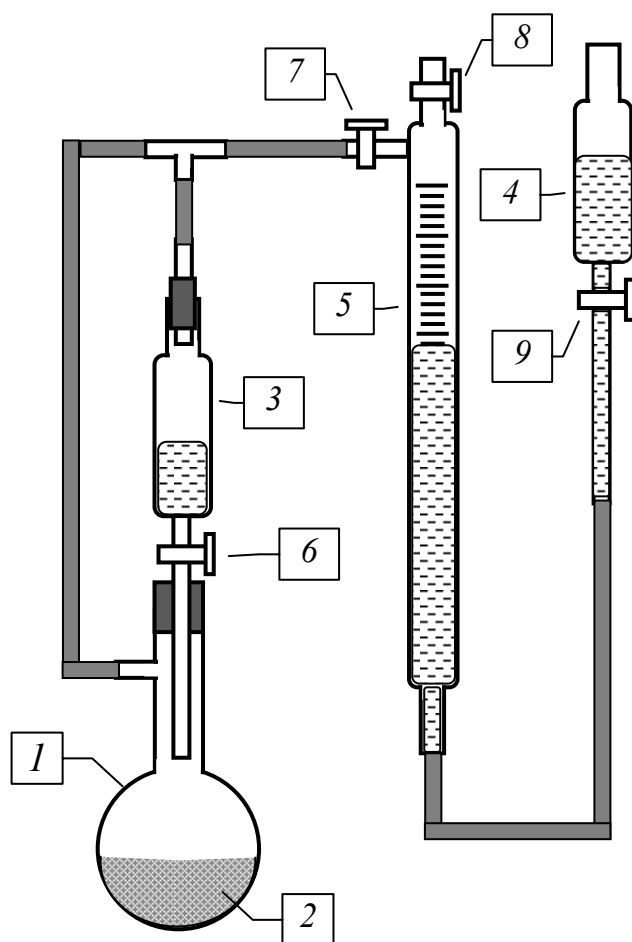


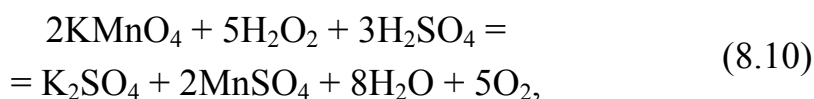
Рис. 8.9. Установка для изучения разложения перекиси водорода:
1 – реакционный сосуд; 2 – раствор катализатора;
3, 4 – делительные воронки; 5 – бюретка; 6–9 – краны

Перед началом опыта в сосуд 1 влить раствор катализатора и поместить магнит для магнитной мешалки, а в бюретку 5 и делительную воронку 4 – подкрашенную дистиллированную воду, после чего проверить установку на герметичность. Для этого кран 8

закрыть и при открытых кранах 6, 7, 9 делительную воронку 4 поднять таким образом, чтобы уровень жидкости в ней был на 10–15 см выше, чем в бюретке 5. Если на протяжении 3–5 мин разность уровней не изменяется, то установку можно считать герметичной.

После проверки установки на герметичность в делительную воронку при закрытом кране 6 залить раствор перекиси водорода, проверить герметичность системы и, открыв кран 8, установить в верхней части бюретки 5 начальный уровень. Записать уровень отсчета, закрыть кран 8, далее, открыв кран 6, слить раствор H_2O_2 в реакционный сосуд 1. Когда делительная воронка 3 опорожнится примерно наполовину, включить магнитную мешалку и, начав отсчет времени, фиксировать объем выделившегося в ходе реакции кислорода через определенные промежутки времени (V_t) (например, каждые 2–3 мин).^{*} Проведя 8–10 измерений, опыт завершить и определить объем кислорода, выделяющегося при полном разложении H_2O_2 (V_n).

Величину V_n можно определить непосредственно или косвенным путем. В первом случае реакционный сосуд следует поместить в кипящую водяную баню и выдержать в ней до полного разложения пероксида водорода (около 30 мин). Реакцию можно считать завершившейся, если уровень жидкости в бюретке перестает понижаться. При кипячении сосуда 1 на водяной бане делительную воронку 4 следует поддерживать в наиболее высоком положении. Другой способ нахождения V_n заключается в следующем. Вначале нужно определить концентрацию H_2O_2 в исходном растворе, титруя его раствором KMnO_4 с известной концентрацией в присутствии серной кислоты. Взаимодействие перекиси водорода с перманганатом калия происходит по реакции



поэтому начальную концентрацию H_2O_2 ($C_{0,\text{H}_2\text{O}_2}$) можно рассчитать по формуле

$$C_{0,\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2} \frac{C_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}}, \quad (8.11)$$

^{*} При определении объема выделившегося кислорода жидкость в бюретке 5 и делительной воронке 4 должна находиться на одном и том же уровне.

где C_{KMnO_4} и V_{KMnO_4} – концентрация и объем раствора перманганата калия, пошедшего на титрование раствора H_2O_2 объемом $V_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

Далее следует найти количество молей перекиси водорода ($n_{0,\text{H}_2\text{O}_2}$) в исследуемом растворе объемом $V_{\text{H}_2\text{O}_2}$:

$$n_{0,\text{H}_2\text{O}_2} = C_{0,\text{H}_2\text{O}_2} V_{\text{H}_2\text{O}_2}, \quad (8.12)$$

после чего по уравнению реакции (8.9) определить количество молей кислорода, которое выделится в окружающую среду при полном разложении перекиси водорода:

$$n_{\text{O}_2} = 0,5n_{0,\text{H}_2\text{O}_2}, \quad (8.13)$$

и, по уравнению Менделеева – Клапейрона, его объем

$$V_{\text{п}} = \frac{n_{\text{O}_2} RT}{p_{\text{O}_2}}, \quad (8.14)$$

где p_{O_2} – парциальное давление кислорода.

Последнее нужно вычислить по уравнению

$$p_{\text{O}_2} = p - p_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (8.15)$$

где p – общее давление (определяется при помощи барометра); $p_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление насыщенного водяного пара при температуре опыта (определяется по справочным данным – табл. 6 приложения).

Для кинетической обработки полученных результатов либо по уравнению (8.16) рассчитать текущую концентрацию перекиси водорода (C_t):

$$C_t = C_{0,\text{H}_2\text{O}_2} - \frac{2V_t p_{\text{O}_2}}{RTV_{\text{H}_2\text{O}_2}}, \quad (8.16)$$

либо, учитывая, что

$$\frac{C_{0,\text{H}_2\text{O}_2}}{C_t} = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{п}} - V_t}, \quad (8.17)$$

а реакция (8.9) имеет первый порядок по перекиси водорода, кинетическое уравнение для нахождения константы скорости реакции (k) выразить в виде

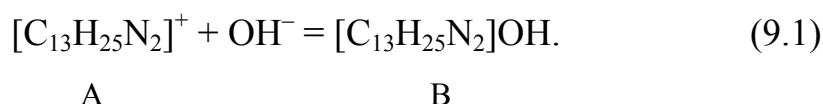
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{п}} - V_t}. \quad (8.18)$$

9. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

9.1. Лабораторная работа № 1. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕНОВОГО С ГИДРОКСИД-ИОНАМИ

9.1.1. Теоретическая часть

В водных растворах индикатор малахитовый зеленый ($[\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_2]\text{Cl}$)* образует окрашенный положительно заряженный катион ($[\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_2]^+$). При взаимодействии этого иона с гидроксид-ионом образуется бесцветное соединение по схеме



Данная реакция является бимолекулярной и ее кинетика описывается уравнением

$$-\frac{dC_{\text{А}}}{dt} = k_2 C_{\text{А}} C_{\text{В}}, \quad (9.2)$$

однако при большом избытке щелочи ($C_{0,\text{А}} \ll C_{0,\text{В}}$) концентрацию последней можно считать практически не изменяющейся с течением времени, поэтому кинетику реакции (9.1) можно описывать уравнением псевдопервого порядка:

$$-\frac{dC_{\text{А}}}{dt} = k C_{\text{А}}, \quad (9.3)$$

где k – псевдоконстанта скорости реакции:

$$k = k_2 C_{\text{В}}. \quad (9.4)$$

*Тетраметил-4,4-диаминотрифенилметан – синтетический краситель, который применяют как кислотно-основной индикатор (в водных растворах в сильнокислой среде имеет желтую окраску, при рН 0,1–2,0 окраска переходит в сине-зеленую, в сильнощелочной среде при рН выше 11,6–13,6 обесцвечивается из-за присоединения гидроксила с образованием трифенилкарбинола).

Интегрирование уравнения (9.3) позволяет получить выражение для определения k :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A}, \quad (9.5)$$

где $C_{0,A}$ и C_A – соответственно начальная и текущая концентрации малахитового зеленого в исследуемом растворе.

Поскольку в ходе реакции раствор обесцвечивается за счет уменьшения концентрации катионов $[C_{13}H_{25}N_2]^+$, за ходом исследуемой реакции можно следить при помощи колориметрического метода, а псевдоконстанту скорости реакции определить при помощи уравнения (8.2):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{D_0}{D},$$

где D_0 и D – оптическая плотность исследуемого раствора в начальный момент времени и через время t после начала реакции.

На практике уравнение (8.2) удобно привести к линейному виду:

$$\ln D = \ln D_0 - kt, \quad (9.6)$$

с помощью которого величину k можно определить графическим методом из линейной зависимости $\ln D = f(t)$.

Далее, зная концентрацию щелочи в исследуемом растворе ($C_{0,B}$), по уравнению (9.4) можно рассчитать истинную константу скорости реакции взаимодействия малахитового зеленого с гидроксид-ионами (k_2).

9.1.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: а) определить константу скорости и период полупревращения реакции взаимодействия малахитового зеленого с гидроксид-ионами; б) изучить влияние ионной силы раствора на величину константы скорости исследуемой реакции.

Приборы, оборудование, реактивы: фотометр КФК-3-01; конические или плоскодонные колбы на 50 мл (вариант А – 2 шт.; вариант Б – 6 шт.); пипетка Мора на 10 мл; мерные пипетки на 5 мл (вариант А – 2 шт.; вариант Б – 3 шт.); резиновая груша; раствор малахитового зеленого; раствор NaOH (KOH) ($C_{0,NaOH(KOH)} = 0,02$ моль · л⁻¹); раствор KNO₃ (NaNO₃) ($C_{0,NaNO_3(KNO_3)} = 0,04$ моль · л⁻¹); дистиллированная вода.

*Ход работы***В а р и а н т А**

1. В коническую (или плоскодонную) колбу емкостью 50 мл поместить 10 мл раствора малахитового зеленого, во вторую такую же колбу – 5 мл 0,02 М раствора NaOH (KOH) и 5 мл дистиллированной воды. Содержимое второй колбы перелить в первую и тщательно перемешать (момент сливания растворов принимают за начало реакции).

2. Исследуемый раствор залить в кювету и при помощи фотометра КФК-3-01 измерять его оптическую плотность (длина волны 590 нм, кювету сравнения заполнить дистиллированной водой) каждые 30 с в течение 10–15 мин. Полученные результаты занести в табл. 9.1 и рассчитать значения $\ln D$.

Таблица 9.1

Результаты измерений

| t , мин | D | $\ln D$ |
|-----------|-----|---------|
| | | |

3. Построив график зависимости $\ln D = f(t)$, при помощи уравнения (9.6) определить значение псевдоконстанты скорости реакции k и найти величину периода полупревращения этой реакции $\tau_{1/2}$.

4. При помощи уравнения (9.4) рассчитать значение истинной константы скорости реакции взаимодействия малахитового зеленого с гидроксид-ионами k_2 .

В а р и а н т Б

1. В конические (плоскодонные) колбы 1–3 емкостью 50 мл поместить по 10 мл раствора малахитового зеленого, а в такие же колбы 4–6 – растворы NaOH (KOH), KNO_3 ($NaNO_3$) и дистиллированную воду объемами V_1 , V_2 и V_3 согласно варианту (табл. 9.2) (общий объем раствора в колбах 4–6 должен быть равен 10 мл: $V = V_1 + V_2 + V_3 = 10$ мл).

2. Слить попарно содержимое колб 1 и 4, 2 и 5, 3 и 6 и тщательно перемешать (момент сливания растворов принять за начало реакции).

Таблица 9.2

Задания по вариантам

| Номер варианта | Вариант 1 | Вариант 2 | Вариант 3 |
|----------------|-----------|-----------|-----------|
| Опыт 1 | | | |
| V_1 , мл | 5 | 5 | 5 |
| V_2 , мл | 0 | 3 | 5 |
| V_3 , мл | 5 | 2 | 0 |
| Опыт 2 | | | |
| V_1 , мл | 5 | 5 | 5 |
| V_2 , мл | 1 | 2 | 4 |
| V_3 , мл | 4 | 3 | 1 |
| Опыт 3 | | | |
| V_1 , мл | 5 | 5 | 5 |
| V_2 , мл | 0 | 2 | 4 |
| V_3 , мл | 5 | 3 | 1 |

3. Исследуемые растворы по очереди залить в кювету и при помощи фотометра КФК-3-01 измерять их оптическую плотность (длина волны 590 нм, кювету сравнения заполнить дистиллированной водой) каждые 30 с в течение 10–15 мин. Полученные результаты занести в табл. 9.3 и рассчитать значения $\ln D_i$.

Таблица 9.3

Результаты измерений

| t , мин | D_1 | $\ln D_1$ | D_2 | $\ln D_2$ | D_3 | $\ln D_3$ |
|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|
| | | | | | | |

3. Построив графики зависимостей $\ln D_i = f(t)$ (для наглядности это можно сделать на одной координатной плоскости), при помощи уравнения (9.6) определить значение псевдоконстант скорости реакции k в опытах 1–3 и найти величины периода полупревращения этой реакции $\tau_{1/2}$ в различных опытах.

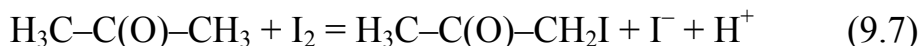
4. Рассчитать ионную силу (I) растворов в трех опытах при помощи уравнения (7.4) (при расчетах следует учесть разбавление растворов NaOH (KOH) и KNO_3 ($NaNO_3$) до 20 мл – объема исследуемой реакционной смеси).

5. Построив график зависимости $k = f(\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I}))$, по отрезку, отсекаемому прямой линией на оси ординат, определить значение константы скорости реакции взаимодействия малахитового зеленого с гидроксид-ионами при нулевой ионной силе раствора (k_0).

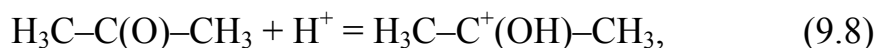
9.2. Лабораторная работа № 2. ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ИОДИРОВАНИЯ АЦЕТОНА

9.2.1. Теоретическая часть

Реакция иодирования ацетона



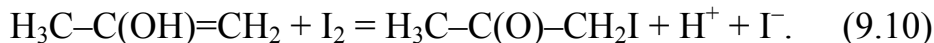
в присутствии ионов водорода (H^+) протекает в три стадии. На первой стадии в результате присоединения протона к ацетону образуется промежуточный катион:



который после отщепления протона (вторая стадия) быстро образует енольную форму:



Взаимодействие енольной формы с иодом (третья стадия процесса) происходит практически мгновенно:



Скорости второй и третьей стадий намного больше, чем первой ($w_{9,8}, w_{9,9} \gg w_{9,7}$), поэтому лимитирующей является первая стадия, и скорость реакции в целом прямо пропорциональна концентрациям ацетона (C_A) и ионов водорода (C_{H^+}):

$$w = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_{\text{H}^+}. \quad (9.11)$$

Как видно из уравнения (9.7), в ходе реакции концентрация ионов водорода, выступающих в данном процессе в роли катализатора, непрерывно возрастает. Реакции, в ходе которых концентрация катализатора возрастает, называют автокаталитическими. Таким образом, реакция иодирования ацетона в кислой среде является автокаталитической.

Обозначим $C_{0,A}$ и C_{0,H^+} начальные концентрации ацетона и водорода, а C_x – концентрацию ионов водорода, дополнительно образовавшихся в ходе реакции за время t . Тогда текущие концентрации ацетона и водорода будут равны ($C_{0,A} - C_x$) и ($C_{0,\text{H}^+} + C_x$), а кинетическое уравнение реакции (9.7) можно записать в виде

$$-\frac{d(C_{0,A} - C_x)}{dt} = k_2(C_{0,A} - C_x)(C_{0,H^+} + C_x). \quad (9.12)$$

Проинтегрировав соотношение (9.11), получим

$$k_2 = \frac{1}{t(C_{0,A} + C_{0,H^+})} \ln \frac{C_{0,A}(C_{0,H^+} + C_x)}{C_{0,H^+}(C_{0,A} - C_x)}. \quad (9.13)$$

Наблюдение за ходом реакции (определение величины C_x) удобно проводить при помощи колориметрии, поскольку уменьшение содержания иода в реакционной смеси приводит к ее обесцвечиванию. В соответствии с уравнением реакции (9.7)

$$C_x = C_{0,I_2} - C_{I_2}, \quad (9.14)$$

где C_{0,I_2} и C_{I_2} – начальная и текущая концентрации иода в реакционной смеси.

C_{I_2} находят по уравнению

$$C_{I_2} = \frac{D}{\epsilon_{I_2} l}, \quad (9.15)$$

где D – оптическая плотность исследуемого раствора; ϵ_{I_2} – молярный коэффициент поглощения иода; l – толщина кюветы.

Значение ϵ_{I_2} определяют в ходе дополнительного эксперимента, измеряя оптическую плотность раствора, содержание иода в котором (концентрация) известно:

$$\epsilon_{I_2} = \frac{D}{C_{I_2} l}. \quad (9.16)$$

9.2.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: а) определить константу скорости и период полупревращения реакции иодирования ацетона; б) установить энергию активации исследуемой реакции и величину предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса; в) изучить влияние концентрации катализатора на величину константы скорости реакции иодирования ацетона.

Приборы, оборудование, реактивы: фотометр КФК-3-01; термостат жидкостный ТЖ-ТС-01; мерная колба на 250 мл с притертой пробкой; колба на 50 мл с притертой пробкой; мерный

цилиндр; пипетка Мора на 10 мл; резиновая груша; стеклянная воронка; стеклянные пробирки (6 шт.); 0,05 М раствор I_2 в 4%-ном растворе KI; 1 н водный раствор ацетона; соляная кислота ($C_{HCl} = 0,25-1,00$ моль \cdot л⁻¹); дистиллированная вода; лед.

Ход работы

В а р и а н т А

1. Установить термостат ТЖ-ТС-01 на заданную температуру; в мерную колбу на 250 мл влить 25 мл 0,05 М раствора I_2 в 4%-ном растворе KI, добавить 25 мл раствора HCl с заданной концентрацией* и долить дистиллированной водой до уровня ниже метки 35–40 мл. Мерную колбу и колбу на 50 мл, содержащую 20–25 мл дистиллированной воды, поместить в термостат.

2. Через 15–20 мин в мерную колбу влить 25 мл 1 н водного раствора ацетона, довести до метки дистиллированной водой, выдержанной в термостате, закрыть мерную колбу пробкой, энергично перемешать содержимое колбы и вновь поместить колбу в термостат. За начало реакции принять время вливания раствора ацетона в реакционную смесь.

3. Для наблюдения за ходом реакции из реакционной смеси периодически** отбирать пробы объемом 10 мл, помещая их в сухие пробирки, находящиеся в смеси льда и воды (охлаждение проб производится для уменьшения скорости реакции). Охлажденную пробу залить в кювету и измерить оптическую плотность исследуемого раствора (длина волны 440 нм, кювету сравнения заполняют дистиллированной водой).

4. Чтобы определить текущую концентрацию иода (C_{I_2}) по величине оптической плотности D , необходимо знать молярный коэффициент поглощения иода. Для нахождения последнего в мерную колбу на 50 мл внести 5 мл 0,05 М раствора I_2 в 4%-ном растворе KI и довести объем раствора до метки дистиллированной водой. Измерив оптическую плотность раствора, содержание иода

* Температуру опыта и концентрацию раствора HCl указывает преподаватель.

** Интервал времени между отбором проб зависит от скорости обесцвечивания реакционной смеси; он составляет 30 мин для 0,25 М раствора HCl при температуре опыта 25°C и 10 мин для 0,5 М раствора раствора HCl при 40°C.

в котором легко рассчитать, по уравнению (9.16) найти ε_{I_2} . По уравнению (9.14) рассчитать C_x , после чего, зная $C_{0,A}$ и C_{0,H^+} , по формуле (9.13) найти значение k_2 для каждой пробы, а по ним определить среднее значение константы скорости реакции в условиях опыта. Полученные результаты занести в табл. 9.4. Используя величину \bar{k}_2 , рассчитать величину периода полупревращения реакции иодирования ацетона.

Таблица 9.4

Результаты измерений

| t , мин | D | C_{I_2} , моль · л ⁻¹ | C_x , моль · л ⁻¹ | k_2 , л · моль ⁻¹ · мин ⁻¹ |
|-----------|-----|------------------------------------|--------------------------------|--|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | $\bar{k}_2 =$ |

В а р и а н т Б

1. По методике, описанной выше (вариант А), определить значения константы скорости реакции иодирования ацетона при постоянной концентрации кислоты и двух температурах*.

2. На основании полученных данных по уравнениям (3.6), (3.4) рассчитать величину энергии активации исследуемой реакции (E_A), а также значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса (A).

В а р и а н т В

1. По методике, описанной выше (вариант А), определить значения константы скорости реакции иодирования ацетона при постоянной температуре и различных концентрациях кислоты*.

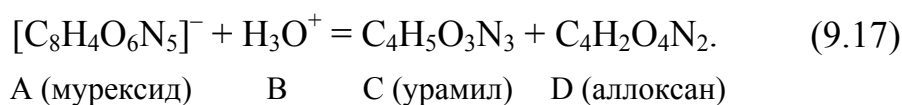
2. На основании полученных данных построить графическую зависимость $k_2 = f(C_{0,H^+})$, из которой, в соответствии с уравнением (7.5), найти каталитический коэффициент (α) и значение константы скорости исследуемой реакции в отсутствие катализатора (k).

* Температуры опытов и концентрацию раствора HCl указывает преподаватель.

9.3. Лабораторная работа № 3. ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ МУРЕКСИДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

9.3.1. Теоретическая часть

В кислой среде мурексид (аммонийная соль пурпуровой кислоты, $\text{NH}_4[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_5]$) разлагается на урамил и аллоксан по уравнению



Как видно, реакция (9.17) является бимолекулярной и ее кинетика описывается уравнением 2-го порядка:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B. \quad (9.18)$$

Если концентрация мурексида в реакционной смеси намного меньше концентрации кислоты ($C_{0,A} \ll C_{0,B}$), то концентрацию последней можно считать практически не изменяющейся в ходе реакции, поэтому кинетику реакции (9.17) можно описать уравнением псевдопервого порядка:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A, \quad (9.19)$$

где k – псевдоконстанта скорости реакции:

$$k = k_2 C_{\text{H}^+}. \quad (9.20)$$

Интегрирование уравнения (9.20) позволяет получить выражение для определения k :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A}, \quad (9.21)$$

где $C_{0,A}$ и C_A – соответственно начальная и текущая концентрации мурексида в исследуемом растворе.

Реакция разложения мурексида в кислой среде сопровождается постепенным ослаблением фиолетовой окраски раство-

ра^{*}, поэтому для изучения ее кинетики удобно использовать колориметрический метод, находя псевдоконстанту скорости реакции k по формуле (8.2):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{D_0}{D},$$

где D_0 и D – оптическая плотность исследуемого раствора в начальный момент времени и через время t после начала реакции.

На практике уравнение (8.2) обычно приводят к линейному виду

$$\ln D = \ln D_0 - kt, \quad (9.22)$$

с помощью которого величину k определяют графически из линейной зависимости $\ln D = f(t)$.

Зная концентрацию кислоты в исследуемом растворе, по уравнению (9.20) можно найти истинную константу скорости реакции разложения мурексида (k_2).

9.3.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: определить константу скорости и период полупревращения реакции разложения мурексида в кислой среде.

Приборы, оборудование, реактивы: фотометр КФК-3-01; коническая (плоскодонная) колба на 50 мл (2 шт.); пипетка Мора на 10 мл (2 шт.); резиновая груша; раствор мурексида; соляная кислота ($C_{\text{HCl}} = 0,5\text{--}1,0$ моль \cdot л⁻¹); дистиллированная вода.

Ход работы

1. В коническую (плоскодонную) колбу емкостью 50 мл поместить 10 мл раствора мурексида, во вторую такую же колбу – 10 мл раствора HCl^{**}. Содержимое второй колбы перелить в первую и тщательно перемешать (момент сливания растворов принять за начало реакции).

2. Исследуемый раствор залить в кювету и при помощи фотометра КФК-3-01 измерять его оптическую плотность (длина

*Продукты реакции (урамил и аллоксан), в отличие от исходного реагента (мурексида), не поглощают свет в видимой области спектра, поэтому разложение мурексида сопровождается обесцвечиванием раствора.

**Концентрацию раствора HCl указывает преподаватель.

волны 520 нм, кювету сравнения заполнить дистиллированной водой) каждые 30 с в течение 10–15 мин. Полученные результаты занести в табл. 9.5 и рассчитать значения $\ln D$.

Таблица 9.5

Результаты измерений

| t , мин | D | $\ln D$ |
|-----------|-----|---------|
| | | |

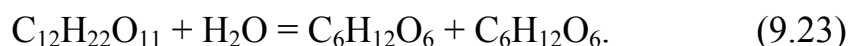
3. Построив график зависимости $\ln D = f(t)$, при помощи уравнения (9.6) определить значение псевдоконстанты скорости реакции k и найти величину периода полупревращения этой реакции $\tau_{1/2}$.

4. При помощи уравнения (9.20) рассчитать значение истинной константы скорости реакции разложения мурексида в кислой среде k_2 .

9.4. Лабораторная работа № 4. КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИНВЕРСИИ САХАРОЗЫ

9.4.1. Теоретическая часть

Процессом инверсии сахарозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$) называется реакция гидролитического расщепления сахарозы с образованием глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) и фруктозы ($C_6H_{12}O_6$):



A (сахароза) B (вода) C (глюкоза) D (фруктоза)

Эта реакция является бимолекулярной и ее кинетика описывается уравнением

$$-\frac{dC_{C_{12}H_{22}O_{11}}}{dt} = k_2 C_{C_{12}H_{22}O_{11}} C_{H_2O}, \quad (9.24)$$

однако при большом избытке воды концентрацию последней можно считать практически не изменяющейся с течением времени, поэтому кинетику реакции (9.23) можно описать уравнением псевдопервого порядка:

$$-\frac{dC_{C_{12}H_{22}O_{11}}}{dt} = kC_{C_{12}H_{22}O_{11}}, \quad (9.25)$$

где k – псевдоконстанта скорости реакции:

$$k = k_2 C_{H_2O}. \quad (9.26)$$

Интегрирование уравнения (9.26) позволяет получить выражение для определения k :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}}}{C_{C_{12}H_{22}O_{11}}}, \quad (9.27)$$

где $C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}}$ и $C_{C_{12}H_{22}O_{11}}$ – соответственно начальная и текущая концентрации сахарозы в исследуемом растворе.

В водном растворе расщепление сахарозы протекает медленно; для ускорения процесса в систему добавляют кислоту (например, соляную), входящие в состав которой ионы водорода выступают в качестве положительного катализатора. Сахароза вращает плоскополяризованный луч света вправо ($\alpha_{сах} = 66,55^\circ \cdot \Gamma^{-1} \cdot \text{см}^2$), а продукты ее гидролиза – влево, поскольку глюкоза вращает вправо ($\alpha_{глюк} = 52,5^\circ \cdot \Gamma^{-1} \cdot \text{см}^2$), а фруктоза – влево ($\alpha_{фрукт} = -91,9^\circ \cdot \Gamma^{-1} \cdot \text{см}^2$), поэтому по мере гидролитического расщепления сахарозы угол вращения плоскости поляризации света исследуемым раствором уменьшается, что дает возможность по величине этого угла следить за скоростью реакции. Обозначив угол вращения плоскости поляризации света раствором в начальный момент времени как α_0 , на основании уравнения (8.5) можно записать

$$\alpha_0 = \alpha_M^A C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}} l, \quad (9.28)$$

где l – длина поляриметрической трубки (толщина слоя раствора, через который проходит плоскополяризованный свет).

Из уравнения (9.23) следует, что после завершения процесса инверсии сахарозы концентрации глюкозы и фруктозы будут равны каждой $C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}}$. Тогда угол вращения плоскости поляризации света после завершения реакции (α_∞) может быть рассчитан по уравнению

$$\begin{aligned} \alpha_\infty &= \alpha_M^C C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}} l + \alpha_M^D C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}} l = \\ &= (\alpha_M^C + \alpha_M^D) C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}} l. \end{aligned} \quad (9.29)$$

Угол вращения плоскости поляризации света исследуемым раствором в произвольный момент времени t (α_t) можно рассчитать на основании аддитивности углов вращения по формуле (9.30):

$$\alpha_t = \alpha_M^A (C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}} - C_x)l + (\alpha_M^C + \alpha_M^D)C_x l, \quad (9.30)$$

где C_x – текущая концентрация глюкозы и фруктозы в момент времени t .

Выразив значения α_M^A и $(\alpha_M^C + \alpha_M^D)$ из уравнений (9.28), (9.29) и подставив их в формулу (9.30), получим

$$C_x = \frac{\alpha_0 - \alpha_t}{\alpha_0 - \alpha_\infty} C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}}. \quad (9.31)$$

Поскольку $C_{C_{12}H_{22}O_{11}} = C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}} - C_x$, с учетом (9.31) выражение (9.27) для расчета псевдоконстанты скорости реакции k можно записать в виде

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}. \quad (9.32)$$

Далее, зная концентрацию воды в исследуемом растворе (C_{H_2O}), по уравнению (9.26) можно рассчитать истинную константу скорости реакции инверсии сахарозы k_2 .

9.4.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: а) определить константу скорости и период полупревращения реакции инверсии сахарозы; б) изучить влияние концентрации катализатора на величину константы скорости реакции инверсии сахарозы.

Приборы, оборудование, реактивы: сахариметр СУ (СУ-4, СУ-5) или поляриметр POLAX-2L; коническая (плоскодонная) колба на 50 мл; мерный цилиндр на 50 мл (2 шт.); раствор сахарозы; раствор HCl ($C_{HCl} = 1,0-4,0$ моль \cdot л $^{-1}$); дистиллированная вода.

Ход работы

В а р и а н т А

1. Включить измерительный прибор (сахариметр СУ (СУ-4, СУ-5) или поляриметр POLAX-2L) и настроить его при помощи дистиллированной воды (см. подподразделы 8.2.3, 8.2.4).

2. В коническую (плоскодонную) колбу на 50 мл влить 25 мл раствора сахарозы, после чего к этому раствору добавить 25 мл раствора HCl с заданной концентрацией* и тщательно перемешать содержимое колбы (за начало реакции принять момент смешения растворов).

3. Заполнить поляриметрическую трубку исследуемым раствором и измерять величину угла вращения плоскости поляризации света реакционной смесью (α) в различные моменты времени после начала реакции (α_t) в течение 15–45 мин каждые 1–3 мин**. Полученные результаты занести в табл. 9.6.

Таблица 9.6

Результаты измерений

| t , мин | α_t | $(\alpha_t - \alpha_\infty)$ | $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ |
|-----------|------------|------------------------------|---------------------------------|
| | | | |

4. Рассчитать значения $(\alpha_t - \alpha_\infty)^{***}$ и $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ и занести полученные результаты в табл. 9.6.

5. Построив зависимость $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$, определить α_0 , k и период полупревращения исследуемой реакции $\tau_{1/2}$.

6. Зная концентрацию воды в исследуемом растворе, по формуле (9.26) рассчитать значение истинной скорости реакции инверсии сахарозы k_2 .

В а р и а н т Б

1. По методике, описанной выше (вариант А), определить значения константы скорости реакции инверсии сахарозы при различных концентрациях кислоты****.

2. На основании полученных данных построить графическую зависимость $k = f(C_{\text{HCl}})$, из которой, в соответствии с уравнением (7.5), найти каталитический коэффициент (α) и значение константы скорости исследуемой реакции в отсутствие катализатора (k_0).

* Концентрацию раствора HCl указывает преподаватель.

** Для кинетических расчетов необходимо получить 10–15 значений α_t ; интервал между измерениями и общее время измерений зависят от концентрации соляной кислоты, используемой в эксперименте (увеличение C_{HCl} приводит к сокращению обоих параметров).

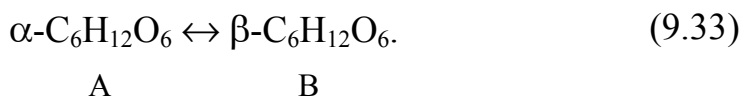
*** Значение α_∞ указывает преподаватель.

**** Концентрации растворов HCl (три раствора) указывает преподаватель.

9.5. Лабораторная работа № 5. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ МУТАРОТАЦИИ ГЛЮКОЗЫ

9.5.1. Теоретическая часть

Глюкоза ($C_6H_{12}O_6$) существует в виде двух стереоизомеров – α -глюкозы и β -глюкозы, между которыми в растворе устанавливается равновесие:



Поскольку в ходе реакции (9.33) происходит изменение (уменьшение) угла вращения плоскости поляризации света*, изучение кинетики можно провести поляриметрическим методом. Обозначив начальную концентрацию вещества А (α -глюкозы) через C_0 , молярный коэффициент вращения плоскости поляризации света α -глюкозой через α_M^A , а угол вращения плоскости поляризации света раствором в начальный момент времени как α_0 , на основании уравнения (8.5) можно записать

$$\alpha_0 = \alpha_M^A C_0 l. \quad (9.34)$$

Пусть через время t после начала реакции концентрация вещества В станет равна C_x , тогда концентрация вещества А, в соответствии с уравнением (9.33), уменьшится до $(C_0 - C_x)$. Ввиду аддитивности углов вращения угол вращения плоскости поляризации света раствором в момент времени t связан с концентрациями участников реакции уравнением

$$\alpha_t = \alpha_M^A (C_0 - C_x) l + \alpha_M^B C_x l, \quad (9.35)$$

где α_M^B – молярный коэффициент вращения плоскости поляризации света веществом В (β -глюкозой).

Из уравнения (9.35), с учетом соотношения (9.33), можно выразить текущую концентрацию вещества В:

* α -глюкоза (вещество А) и β -глюкоза (вещество В) вращают плоскость поляризации света с разной интенсивностью ($\alpha_A = 110^\circ \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^2$, $\alpha_B = 19,3^\circ \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^2$), поэтому в процессе мутаротации глюкозы величина угла вращения плоскости поляризации света уменьшается.

$$C_x = \frac{\alpha_0 - \alpha_t}{\alpha_M^A - \alpha_M^B} l. \quad (9.36)$$

Аналогично для состояния равновесия можно записать:

$$\alpha_\infty = \alpha_M^A (C_0 - C_{x,\infty}) l + \alpha_M^B C_{x,\infty} l; \quad (9.37)$$

$$C_{x,\infty} = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_M^A - \alpha_M^B} l, \quad (9.38)$$

где α_∞ – угол вращения плоскости поляризации света; $C_{x,\infty}$ – концентрация вещества В в состоянии равновесия.

Подставив значения C_x и $C_{x,\infty}$ в уравнение (5.3), получим

$$\ln \frac{C_{x,\infty}}{C_{x,\infty} - C_x} = \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = (k_+ + k_-) t, \quad (9.39)$$

где k_+ и k_- – константы скорости прямой и обратной реакции соответственно.

Преобразовав уравнение (9.39) к линейному виду

$$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - (k_+ + k_-) t, \quad (9.40)$$

из графика зависимости $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$ можно определить значение $(k_+ + k_-)$.

Угол α_0 , соответствующий началу реакции, экспериментально определить невозможно, поскольку от момента начала реакции до первого замера проходит некоторое время. На практике величину α_0 определяют, экстраполируя зависимость $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$ к значению $t = 0$ (отрезок, отсекаемый графиком $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$ на оси ординат, равен $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$, откуда легко рассчитать α_0).

Второе уравнение, необходимое для расчета k_+ и k_- , можно получить на основании формулы (5.4). Выразив равновесные концентрации веществ А (α -глюкозы) и В (β -глюкозы) через соответствующие углы вращения и подставив их в уравнение (5.4), получим

$$\frac{k_+}{k_-} = K = \frac{C_{x,\infty}}{C_0 - C_{x,\infty}} = \frac{(\alpha_0 - \alpha_\infty) \alpha_M^A}{\alpha_\infty \alpha_M^A - \alpha_0 \alpha_M^B}, \quad (9.41)$$

где K – константа равновесия реакции (9.33).

Значения α_M^A и α_M^B можно найти по уравнениям (9.42), (9.43):

$$\alpha_M^A = \frac{\alpha_A M_A}{1000}; \quad (9.42)$$

$$\alpha_M^B = \frac{\alpha_B M_B}{1000}, \quad (9.43)$$

где α_A и α_B – удельные коэффициенты вращения плоскости поляризации света веществами А (α -глюкозой) и В (β -глюкозой) соответственно ($\alpha_A = 110^\circ \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^2$, $\alpha_B = 19,3^\circ \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^2$), $M_A = M_B = M$ – молекулярная масса глюкозы.

9.5.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: а) определить константы скорости прямой и обратной реакции, а также константу равновесия процесса мутаротации глюкозы; б) изучить влияние концентрации катализатора на значения констант скорости прямой и обратной реакции.

Приборы, оборудование, реактивы: сахариметр СУ (СУ-4, СУ-5) или поляриметр POLAX-2L; термостат жидкостный ТЖ-ТС-01; мерная колба на 50 мл с притертой пробкой (вариант А – 2 шт., вариант Б – 4 шт.); мерный цилиндр на 50 мл; глюкоза; раствор HCl ($C_{\text{HCl}} = 1,0\text{--}4,0$ моль \cdot л $^{-1}$); дистиллированная вода.

Ход работы

В а р и а н т А

1. Включить измерительный прибор (сахариметр СУ (СУ-4, СУ-5) или поляриметр POLAX-2L) и настроить его при помощи дистиллированной воды (см. подподразделы 8.2.3, 8.2.4).

2. В мерную колбу на 50 мл влить 30–35 мл дистиллированной воды, поместить навеску глюкозы массой 5 г, долить дистиллированной водой до метки и тщательно перемешать до полного растворения глюкозы (за время начала реакции принять среднее время между началом и окончанием растворения глюкозы).

3. Заполнить поляриметрическую трубку исследуемым раствором и измерять величину угла вращения плоскости поляризации света реакционной смесью (α) в различные моменты времени после начала реакции (α_t) в течение 20–50 мин каждые 2–5 мин (для кинетических расчетов необходимо получить около 10 значений α_t). Полученные результаты занести в табл. 9.7.

Таблица 9.7

Результаты измерений

| t , мин | α_t | $(\alpha_t - \alpha_\infty)$ | $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ |
|-----------|------------|------------------------------|---------------------------------|
| | | | |

4. Для определения α_∞ такую же навеску глюкозы (5 г) растворить в 50 мл 4,0 М раствора HCl, колбу с раствором поместить в термостат ТЖ-ТС-01 и через 1,5 ч измерить угол вращения плоскости поляризации света этим раствором. Через 0,5 ч повторить измерение; постоянство угла вращения плоскости поляризации света раствором свидетельствует о достижении состояния равновесия в системе: измеренный угол представляе собой α_∞ .

5. Рассчитать значения $(\alpha_t - \alpha_\infty)$ и $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ и занести полученные результаты в табл. 9.7.

6. Построив зависимость $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$, определить α_0 , $(k_+ + k_-)$, $\tau_{1/2}$, после чего, найдя по уравнению (9.41) константу равновесия исследуемой реакции K , рассчитать величины k_+ и k_- .

В а р и а н т Б

1. По методике, описанной выше (вариант А), определить значения констант скорости прямой и обратной реакции, а также константы равновесия процесса мутаротации глюкозы в растворах соляной кислоты различной концентрации* (для этого навеску глюкозы растворять не в дистиллированной воде, а в растворах HCl с заданной концентрацией). При расчетах учесть, что величина α_∞ является постоянной для всех опытов (при заданной температуре).

2. На основании полученных данных построить графические зависимости $k_+ = f(C_{\text{HCl}})$, $k_- = f(C_{\text{HCl}})$ и $K = f(C_{\text{HCl}})$, из которых, в соответствии с уравнением (7.5), найти каталитические коэффициенты прямой и обратной реакций (α_+ и α_-) и значения констант скорости прямой и обратной реакции в отсутствие катализатора ($k_{0,+}$ и $k_{0,-}$); убедиться в отсутствии влияния концентрации HCl в растворе на величину константы равновесия реакции мутаротации глюкозы.

*Концентрации растворов HCl (три раствора) указывает преподаватель.

9.6. Лабораторная работа № 6. ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ГИДРОЛИЗА УКСУСНОГО АНГИДРИДА

9.6.1. Теоретическая часть

Гидролиз уксусного ангидрида протекает по уравнению



и является бимолекулярной реакцией, кинетика которой в ацетоне или в уксусной кислоте описывается уравнением необратимой реакции второго порядка

$$-\frac{dC_{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}}{dt} = k_2 C_{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (9.45)$$

однако в разбавленных водных растворах гидролиз идет практически до конца, а кинетика процесса описывается уравнением псевдопервого порядка, поскольку при большом избытке воды концентрацию последней можно считать практически не изменяющейся со временем:

$$-\frac{dC_{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}}{dt} = k C_{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}, \quad (9.46)$$

где k – псевдоконстанта скорости реакции:

$$k = k_2 C_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (9.47)$$

Интегрирование уравнения (9.46) позволяет получить выражение для определения k :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}}{C_{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}}, \quad (9.48)$$

где $C_{0,(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}$ и $C_{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}$ – соответственно начальная и текущая концентрации уксусного ангидрида в исследуемом растворе.

Кинетику реакции (9.44) удобно изучать, измеряя изменение электропроводности раствора, в котором протекает реакция, с течением времени.

Поскольку в ходе реакции образуется уксусная кислота, проводимость раствора по мере увеличения степени гидролиза уксусного ангидрида будет возрастать, при этом, пренебрегая неполной

диссоциацией уксусной кислоты и изменением степени ее диссоциации в ходе реакции^{*}, в первом приближении можно принять, что увеличение электропроводности раствора со временем пропорционально концентрации уксусной кислоты.

Данной приближение является грубым, однако при расчете константы скорости реакции происходит взаимная компенсация ошибок и конечный результат получается удовлетворительным. Количество образовавшейся уксусной кислоты пропорционально количеству взятого уксусного ангидрида, поэтому в рамках сделанного допущения увеличение электропроводности раствора при завершении исследуемой реакции можно считать пропорциональным начальной концентрации уксусного ангидрида.

Обозначив электропроводность исследуемого раствора в начальный момент времени как α_0 , через время t от начала реакции как α_t , а соответствующую окончанию реакции как α_∞ , начальную и текущую концентрации уксусного ангидрида в растворе можно выразить из уравнений (9.49), (9.50):

$$C_{0,(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}} = \text{const}(\alpha_\infty - \alpha_0); \quad (9.49)$$

$$C_{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}} = \text{const}(\alpha_\infty - \alpha_t). \quad (9.50)$$

Подставив выражения (9.49), (9.50) в формулу (9.48), получим уравнение для расчета псевдоконстанты скорости реакции (9.44):

$$k = \frac{1}{t} (\ln(\alpha_\infty - \alpha_0) - \ln(\alpha_\infty - \alpha_t)). \quad (9.51)$$

Величину α_0 экспериментально определить невозможно, поскольку от начала реакции до первого измерения проходит некоторое время. На практике это значение определяют, экстраполируя линейную зависимость $\ln(\alpha_\infty - \alpha_t) = f(t)$ к значению $t = 0$ (отрезок, отсекаемый графиком $\ln(\alpha_\infty - \alpha_t) = f(t)$ на оси ординат, равен $\ln(\alpha_\infty - \alpha_0)$, откуда легко рассчитать α_0). В ходе реакции величина α возрастает вначале быстро, потом все медленнее и медленнее и через определенный промежуток времени от начала реакции достигает максимального значения, после чего перестает изменяться (возрастать); это значение соответствует α_∞ .

^{*}Уксусная кислота является слабым электролитом, который в растворе на ионы диссоциирует частично, причем степень диссоциации уменьшается при увеличении содержания (концентрации) уксусной кислоты в растворе.

Определив с помощью уравнения (9.51) значение k и зная концентрацию воды в реакционной смеси, по формуле (9.47) рассчитывают истинное значение константы скорости реакции (9.44).

9.6.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: определить константу скорости и период полупревращения реакции гидролиза уксусного ангидрида.

Приборы, оборудование, реактивы: кондуктометр ЕС 215; мерная колба на 50 мл; стаканчики на 50 мл (2 шт.); мерный цилиндр на 20 мл; калибровочные растворы KCl ($C_{\text{KCl}} = 0,01 - 1,00$ моль \cdot л⁻¹); дистиллированная вода.

Ход работы

1. Включить кондуктометр ЕС 215 и провести его калибровку (см. подраздел 8.3.2).

2. В мерную колбу на 50 мл поместить 6 мл уксусного ангидрида и довести объем раствора дистиллированной водой до метки, после чего энергично перемешать. В момент начала растворения уксусного ангидрида засечь время и продолжать отмерять его до установления постоянного значения удельной электропроводности раствора (конец опыта). Отметив время начала и окончания растворения уксусного ангидрида в воде (после приливании воды в колбу четко видна граница раздела двух жидких слоев, после взбалтывания наблюдается помутнение; момент исчезновения мутности принимают за окончание растворения), среднее время принять за время начала реакции.

3. Полученный раствор перелить в стаканчик для измерения электропроводности и измерять значение электропроводности раствора (κ_t) до установления постоянного значения, соответствующего окончанию реакции (κ_∞). Рассчитать значения $(\kappa_\infty - \kappa_t)$ и $\ln(\kappa_\infty - \kappa_t)$, после чего все данные занести в табл. 9.8.

Таблица 9.8

Результаты измерений

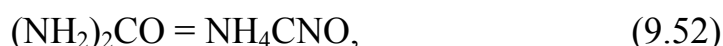
| t , мин | κ_t | $\kappa_\infty - \kappa_t$ | $\ln(\kappa_\infty - \kappa_t)$ |
|-----------|------------|----------------------------|---------------------------------|
| | | | |

4. Построив зависимость $\ln(\infty - \alpha_t) = f(t)$, определить α_0 , константу скорости k и период полупревращения $\tau_{1/2}$ исследуемой реакции гидролиза уксусного ангидрида.

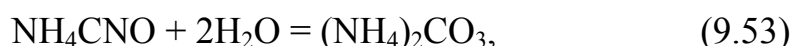
9.7. Лабораторная работа № 7. ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ КАРБАМИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

9.7.1. Теоретическая часть

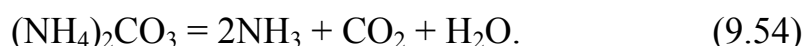
Карбамид (мочевина, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) в водных растворах при температурах выше 50°C изомеризуется, превращаясь в цианат аммония:



который, взаимодействуя с водой, превращается в карбонат аммония:



впоследствии разлагающийся на аммиак, углекислый газ и воду:



В результате образования карбоната аммония электропроводность раствора возрастает, что позволяет определить скорость реакции разложения мочевины, поскольку увеличение электропроводности можно считать пропорциональным возрастанию концентрации карбоната аммония (или уменьшению концентрации мочевины).

Превращение цианата аммония в карбонат протекает практически необратимо и в избытке воды описывается уравнением первого порядка:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,\text{NH}_4\text{CNO}}}{C_{\text{NH}_4\text{CNO}}}, \quad (9.55)$$

где $C_{0,\text{NH}_4\text{CNO}}$ и $C_{\text{NH}_4\text{CNO}}$ – соответственно начальная и текущая концентрации цианата аммония в исследуемом растворе.

Поскольку изомеризация мочевины в цианат аммония протекает намного быстрее, чем превращение цианата в карбонат ($w_{9.48} \gg w_{9.49}$), начальную и текущую концентрации цианата аммония можно заменить начальной ($C_{0,(\text{NH}_2)_2\text{CO}}$) и текущей концентрациями мочевины в растворе ($C_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}$):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,(\text{NH}_2)_2\text{CO}}}{C_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}}. \quad (9.56)$$

Обозначив электропроводность исследуемого раствора в начальный момент времени как α_0 , через время t от начала реакции как α_t , а соответствующую окончанию реакции как α_∞ , начальную и текущую концентрации карбамида в растворе можно выразить как:

$$C_{0,(\text{NH}_2)_2\text{CO}} = \text{const}(\alpha_\infty - \alpha_0); \quad (9.57)$$

$$C_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} = \text{const}(\alpha_\infty - \alpha_t). \quad (9.58)$$

Подставив соотношения (9.57), (9.58) в уравнение (9.56), получим формулу для расчета константы скорости реакции разложения мочевины:

$$k = \frac{1}{t} (\ln(\alpha_\infty - \alpha_0) - \ln(\alpha_\infty - \alpha_t)). \quad (9.59)$$

Величину α_0 находят, экстраполируя зависимость $\ln(\alpha_\infty - \alpha_t) = f(t)$ к значению $t = 0$ (отрезок, отсекаемый графиком $\ln(\alpha_\infty - \alpha_t) = f(t)$ на оси ординат, равен $\ln(\alpha_\infty - \alpha_0)$, откуда легко найти α_0). В ходе реакции величина α возрастает, достигая максимального значения, после чего перестает изменяться; это значение соответствует α_∞ .

9.7.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: определить константу скорости и период полупревращения реакции разложения карбамида в водном растворе.

Приборы, оборудование, реактивы: кондуктометр ЕС 215; термостат жидкостный ТЖ-ТС-01; коническая (плоскодонная) колба на 100 мл; мерная колба на 50 мл (2 шт.); стаканчик на 50 мл; карбамид (мочевина); калибровочные растворы КСl ($C_{\text{КСl}} = 0,01-1,00$ моль·л⁻¹); дистиллированная вода.

Ход работы

1. В термостат ТЖ-ТС-01, установленный на нужную температуру*, поместить на 20 мин коническую (плоскодонную) колбу на 100 мл, заполненную дистиллированной водой.

* Температуру опыта указывает преподаватель.

2. Включить кондуктометр ЕС 215 и провести его калибровку (см. подподраздел 8.3.2).

3. Навеску карбамида заданной массы поместить в мерную колбу на 50 мл, довести дистиллированной водой, выдержанной в термостате, до метки, перемешать, закрыть колбу пробкой и поместить в термостат (фиксировать время начала и окончания растворения карбамида, среднее время принять за время начала реакции). Измерительный электрод кондуктометра ЕС 215 поместить в колбу (см. подподраздел 8.3.3) и измерять электропроводность раствора (κ_t) в течение 35–45 мин (для кинетического анализа необходимо снять 8–12 показаний).^{*} Полученные результаты занести в табл. 9.9.

Таблица 9.9

Результаты измерений

| t , мин | κ_t | $\kappa_\infty - \kappa_t$ | $\ln(\kappa_\infty - \kappa_t)$ |
|-----------|------------|----------------------------|---------------------------------|
| | | | |

4. Рассчитать значения $(\kappa_\infty - \kappa_t)^{**}$ и $\ln(\kappa_\infty - \kappa_t)$, после чего все данные занести в табл. 9.9. Построив зависимость $\ln(\kappa_\infty - \kappa_t) = f(t)$, определить κ_0 , константу скорости k и период полупревращения $\tau_{1/2}$ исследуемой реакции разложения карбамида.

9.8. Лабораторная работа № 8. ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Цель работы: определить константу скорости и период полупревращения реакции каталитического разложения перекиси водорода.

Приборы, оборудование, реактивы: установка для изучения разложения перекиси водорода (рис. 8.9); электроплитка (вариант Б); водяная баня (вариант Б); мерная колба на 50 мл; мерный цилиндр на 20 мл; коническая (плоскодонная) колба на 50 мл (3 шт. – вариант А); бюретка (вариант А); раствор катализатора; раствор

^{*}Учесть, что результаты будут приведены к той температуре, по которой проводили настройку кондуктометра ЕС 215 (см. подподраздел 8.3.2).

^{**}Значение κ_∞ указывает преподаватель.

перекиси водорода; раствор KMnO_4 ($C_{\text{KMnO}_4} = 0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$); раствор H_2SO_4 ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$); дистиллированная вода.

Ход работы

В а р и а н т А

1. По методике, описанной в подразделе 8.4, подготовить к работе установку для изучения разложения перекиси водорода, залить в нее раствор катализатора* и проверить установку на герметичность.

2. В мерной колбе на 50 мл приготовить 50 мл разбавленного раствора перекиси водорода**. Приготовленный раствор разделить на две части. Меньшую (10 мл) использовать для определения точной концентрации H_2O_2 в приготовленном растворе, большую (40 мл) влить в воронку 3, после чего по методике, описанной в подразделе 8.4, определять объем выделившегося в ходе реакции кислорода через определенные промежутки времени (V_t) и заносить полученные результаты в табл. 9.10.

Таблица 9.10

Результаты измерений

| t , мин | V_t | $V_{\text{п}} - V_t$ | $\ln(V_{\text{п}} - V_t)$ |
|-----------|-------|----------------------|---------------------------|
| | | | |

3. Для определения $V_{\text{п}}$ вначале найти начальную концентрацию H_2O_2 в приготовленном растворе. Для этого в 3 конические (плоскодонные) колбы на 50 мл поместить по 2 мл приготовленного раствора перекиси водорода, 20 мл 0,15 М раствора H_2SO_4 и титровать раствором KMnO_4 до появления розового окрашивания. По результатам трех титрований рассчитать средний объем раствора KMnO_4 , пошедший на титрование, и по формуле (8.11) определить концентрацию перекиси. Далее, при помощи уравнений (8.12)–(8.15), рассчитать величину $V_{\text{п}}$.

4. Рассчитав значения $(V_{\text{п}} - V_t)$ и $\ln(V_{\text{п}} - V_t)$, занести полученные результаты в табл. 9.10, после чего, построив график в коор-

* Вид катализатора, его концентрацию в растворе и объем раствора указывает преподаватель.

** Концентрацию раствора указывает преподаватель.

динатах $\ln(V_{\text{п}} - V_t) = f(t)$, определить значение константы скорости k и величину периода полупревращения $\tau_{1/2}$ реакции.

В а р и а н т Б

1. По методике, описанной выше (вариант А), определить объемы кислорода, выделившегося в ходе реакции каталитического разложения перекиси водорода, через определенные промежутки времени (V_t) и занести полученные результаты в табл. 9.10.

2. Для определения $V_{\text{п}}$ реакционный сосуд поместить в кипящую водяную баню и выдерживать в ней до полного разложения пероксида водорода (около 30 мин). Реакцию считать завершившейся, если уровень жидкости в бюретке перестает понижаться. При кипячении сосуда 1 на водяной бане делительную воронку 4 следует поддерживать в наиболее высоком положении (рис. 8.9).

3. Рассчитав значения $(V_{\text{п}} - V_t)$ и $\ln(V_{\text{п}} - V_t)$, занести полученные результаты в табл. 9.10, после чего, построив график в координатах $\ln(V_{\text{п}} - V_t) = f(t)$, определить значение константы скорости k и величину периода полупревращения $\tau_{1/2}$ реакции.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Кинетические параметры гомогенных газофазных реакций

| Реакция | A | E_A , кДж · моль ⁻¹ |
|--|---------------------|----------------------------------|
| 1-й порядок, $[A] = \text{с}^{-1}$ | | |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$ | $7,2 \cdot 10^{12}$ | 218,0 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$ | $4 \cdot 10^4$ | 247,5 |
| $\text{CH}_3\text{CHCl}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{HCl}$ | $1,3 \cdot 10^{12}$ | 207,8 |
| $\text{CCl}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{CCl}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl}$ | $3,2 \cdot 10^{12}$ | 201,0 |
| $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_4$ | $3,2 \cdot 10^{12}$ | 200,5 |
| $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$ | $4,6 \cdot 10^{13}$ | 103,5 |
| $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$ | 10^{16} | 54,4 |
| $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CCl}_3 + \text{Cl}\cdot$ | — | 356,2 |
| $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{Cl}\cdot$ | $2 \cdot 10^{13}$ | 356,2 |
| $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3\cdot$ | — | 354,0 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{Br}\cdot$ | — | 225,2 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{I}\cdot$ | — | 216,0 |
| 2-й порядок, $[A] = \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ | | |
| $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ | $1,6 \cdot 10^{10}$ | 180,5 |
| $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ | $1,6 \cdot 10^{14}$ | 165,5 |
| $\text{HI} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$ | $2 \cdot 10^{14}$ | 140,0 |
| $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ | $9,2 \cdot 10^{13}$ | 186,4 |
| $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO}\cdot + \text{O}_2$ | $9,4 \cdot 10^{12}$ | 112,6 |
| $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ | $1,03 \cdot 10^4$ | 0 |
| $\text{Br}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HBr} + \text{CH}_3\cdot$ | $5 \cdot 10^{13}$ | 76,6 |
| $\text{Br}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}\cdot$ | $6,9 \cdot 10^{13}$ | 74,2 |
| $\text{H}\cdot + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}\cdot$ | $1,3 \cdot 10^{13}$ | 4,6 |
| $\text{Na}\cdot + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{CH}_3\cdot$ | — | 42,7 |
| $\text{NO}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}\cdot$ | $4 \cdot 10^{12}$ | 85,0 |
| $\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot$ | $1,4 \cdot 10^{14}$ | 41,8 |
| $\cdot\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}\cdot$ | $1,3 \cdot 10^{13}$ | 29,3 |
| 2-й порядок, $[A] = \text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | | |
| $2\text{NO}\cdot + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$ | $2,7 \cdot 10^{10}$ | 5,44 |
| $2\text{NO}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ | $4,6 \cdot 10^9$ | 15,5 |
| $2\text{NO}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ | $1,0 \cdot 10^9$ | -4,7 |

Таблица 2

Кинетические параметры гомогенных жидкофазных реакций:
предэкспоненциальный множитель A , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$,
и энергия активации E_A , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

| Реакция | Растворитель | A | E_A |
|--|-----------------------------------|---------------------|-------|
| $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | H_2O | $1,4 \cdot 10^{10}$ | 46,9 |
| $\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ | H_2O | $1,9 \cdot 10^{10}$ | 47,3 |
| $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ | H_2O | $2,1 \cdot 10^{10}$ | 47,7 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $4,3 \cdot 10^{14}$ | 89,6 |
| $\text{CH}_3\text{Br} + \text{I}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Br}^-$ | H_2O | $1,7 \cdot 10^{13}$ | 76,6 |
| | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $2,3 \cdot 10^{13}$ | 76,2 |
| $\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{I}^-$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $2,4 \cdot 10^{14}$ | 81,6 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{I} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{I}^-$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $1,5 \cdot 10^{13}$ | 83,3 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaI}$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $1,5 \cdot 10^{14}$ | 86,2 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ + \text{I}^-$ | $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ | $2,2 \cdot 10^4$ | 49,0 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+ + \text{Br}^-$ | C_6H_6 | $2,8 \cdot 10^2$ | 46,9 |
| | CH_3COCH_3 | $8,5 \cdot 10^3$ | 49,0 |
| $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ + \text{I}^-$ | CH_3COCH_3 | $2,7 \cdot 10^4$ | 57,4 |
| | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ | $2,6 \cdot 10^4$ | 54,4 |
| | $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ | $2,1 \cdot 10^4$ | 49,0 |
| $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$ | H_2O | $1,5 \cdot 10^{13}$ | 38,2 |

Таблица 3

Значения констант скорости процесса инверсии сахарозы
в 0,05 М серной кислоте при различных составах раствора и температурах

| Состав раствора | | $k \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$ | | |
|---|---|-------------------------------|-------|-------|
| $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}, \text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ | $\text{H}_2\text{O}, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ | 293 К | 303 К | 323 К |
| 100 | 51,95 | 4,43 | 18,3 | 229 |
| 200 | 48,45 | 4,79 | 19,77 | 255 |
| 500 | 38,09 | 5,95 | 24,5 | — |

Таблица 4

Значения констант скорости щелочного омыления сложных эфиров
при различных температурах

| $T, \text{К}$ | $k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ | $T, \text{К}$ | $k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ | $T, \text{К}$ | $k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ |
|---|--|--|--|--|--|
| Этилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ | | Этилпропионат $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ | | Пропилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$ | |
| 273 | 1,17 | 273 | 1,14 | 283 | 2,15 |
| 298 | 5,08 | 298 | 5,94 | 293 | 4,23 |
| Бутилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ | | <i>втор</i> -Бутилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ | | <i>трет</i> -Бутилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ | |
| 283 | 1,94 | 283 | 1,76 | 283 | 0,0369 |
| 293 | 3,93 | 293 | 3,54 | 293 | 0,0810 |

Таблица 5

Значения удельной электрической проводимости растворов KCl, имеющих различную концентрацию, в интервале температур 0–30°C

| $T, ^\circ\text{C}$ | $\kappa_{\text{раствора}}, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ | | |
|---------------------|---|--|--|
| | $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ | $C_{\text{KCl}} = 0,10 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ | $C_{\text{KCl}} = 1,00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ |
| 0 | 0,0776 | 0,715 | 6,541 |
| 5 | 0,0896 | 0,822 | 7,414 |
| 10 | 0,1020 | 0,933 | 8,319 |
| 15 | 0,1147 | 1,048 | 9,252 |
| 20 | 0,1278 | 1,167 | 10,207 |
| 25 | 0,1413 | 1,288 | 11,180 |
| 30 | 0,1552 | 1,412 | – |

Таблица 6

Давление насыщенного водяного пара при различных температурах

| T, K | $p, \text{Па}$ | $p, \text{торр}$ | $p, \text{атм}$ |
|---------------|----------------|------------------|-----------------|
| 283 | 1 227,1 | 9,204 | 0,0121 |
| 288 | 1 704,1 | 12,782 | 0,0168 |
| 293 | 2 336,8 | 17,527 | 0,0231 |
| 298 | 3 166,3 | 23,75 | 0,0312 |
| 303 | 4 241,7 | 31,82 | 0,0419 |
| 308 | 5 621,7 | 42,17 | 0,0555 |
| 313 | 7 374,9 | 55,32 | 0,0728 |
| 318 | 9 583,2 | 71,88 | 0,0946 |
| 323 | 12 335 | 92,52 | 0,122 |
| 328 | 15 740 | 118,06 | 0,155 |
| 333 | 19 919 | 149,40 | 0,197 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Курс физической химии: учеб. для вузов: в 2 т. / под ред. Я. И. Герасимова. – 2-е изд., испр. – М.: Химия, 1973. – Т. 2. – 624 с.
2. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
3. Клындюк, А. И. Физическая химия: учеб. пособие для студентов специальностей «Машины и аппараты химических производств и предприятий строительных материалов», «Автоматизация технологических процессов и производств», «Энергоэффективные технологии и энергетический менеджмент» / А. И. Клындюк, Г. С. Петров. – Минск: БГТУ, 2010. – 273 с.
4. Задачи по физической химии: учеб. пособие / В. В. Еремин [и др.]. – М.: Экзамен, 2003. – 320 с.
5. Кудряшов, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1991. – 527 с.
6. Фок, Н. В. Сборник задач по химической кинетике: учеб. пособие для студентов вузов / Н. В. Фок, М. Я. Мельников. – М.: Высшая школа, 1982. – 126 с.
7. Семиохин, И. А. Сборник задач по химической кинетике / И. А. Семиохин. – М.: МГУ, 2005. – 89 с.
8. Практикум по физической химии: учеб. пособие для студентов химико-технол. специальностей вузов / Г. С. Каретников [и др.]; под ред. И. В. Кудряшова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.
9. Практикум по физической химии: учеб. пособие / М. И. Гельфман [и др.]; под ред. М. И. Гельфмана. – СПб.: Лань, 2004. – 256 с.
10. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – 8-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----------|
| ПРЕДИСЛОВИЕ | 3 |
| 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ | 4 |
| 1.1. Примеры | 10 |
| 1.2. Задачи..... | 12 |
| 2. КИНЕТИКА НЕОБРАТИМЫХ (ОДНОСТОРОННИХ) РЕАКЦИЙ | 14 |
| 2.1. Примеры | 18 |
| 2.2. Задачи..... | 22 |
| 3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ И КОНСТАНТУ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ | 25 |
| 3.1. Примеры | 28 |
| 3.2. Задачи..... | 32 |
| 4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ | 36 |
| 4.1. Примеры | 40 |
| 4.2. Задачи..... | 48 |
| 5. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ | 54 |
| 5.1. Примеры | 56 |
| 5.2. Задачи..... | 59 |
| 6. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ | 62 |
| 6.1. Примеры | 64 |
| 6.2. Задачи..... | 66 |
| 7. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ | 67 |
| 7.1. Примеры | 69 |
| 7.2. Задачи..... | 72 |
| 8. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ | 73 |
| 8.1. Колориметрия | 73 |
| 8.1.1. Описание фотометра КФК-3-01 | 74 |
| 8.1.2. Измерение оптической плотности | 76 |

| | |
|--|-----------|
| 8.2. Поляриметрия | 77 |
| 8.2.1. Описание сахариметров универсальных СУ, СУ-4, СУ-5 | 78 |
| 8.2.2. Описание поляриметра POLAX-2L..... | 81 |
| 8.2.3. Измерение угла вращения плоскости поляризации света при помощи сахариметров СУ, СУ-4, СУ-5..... | 82 |
| 8.2.4. Измерение угла вращения плоскости поляризации света при помощи поляриметра POLAX-2L | 83 |
| 8.3. Кондуктометрия..... | 84 |
| 8.3.1. Описание настольного кондуктометра ЕС 215..... | 85 |
| 8.3.2. Калибровка кондуктометра ЕС 215 | 86 |
| 8.3.3. Измерение удельной электрической проводимости | 87 |
| 8.4. Волюмометрия | 88 |
| 9. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ..... | 92 |
| 9.1. Лабораторная работа № 1. Изучение кинетики взаимодействия малахитового зеленого с гидроксид-ионами..... | 92 |
| 9.1.1. Теоретическая часть | 92 |
| 9.1.2. Порядок выполнения работы..... | 93 |
| 9.2. Лабораторная работа № 2. Изучение скорости реакции иодирования ацетона..... | 96 |
| 9.2.1. Теоретическая часть | 96 |
| 9.2.2. Порядок выполнения работы..... | 97 |
| 9.3. Лабораторная работа № 3. Изучение скорости разложения мурексида в кислой среде | 100 |
| 9.3.1. Теоретическая часть | 100 |
| 9.3.2. Порядок выполнения работы..... | 101 |
| 9.4. Лабораторная работа № 4. Кинетическое исследование процесса инверсии сахарозы | 102 |
| 9.4.1. Теоретическая часть | 102 |
| 9.4.2. Порядок выполнения работы..... | 104 |
| 9.5. Лабораторная работа № 5. Изучение кинетики реакции мутаротации глюкозы | 106 |
| 9.5.1. Теоретическая часть | 106 |
| 9.5.2. Порядок выполнения работы..... | 108 |
| 9.6. Лабораторная работа № 6. Изучение скорости гидролиза уксусного ангидрида | 110 |
| 9.6.1. Теоретическая часть | 110 |
| 9.6.2. Порядок выполнения работы..... | 112 |

| | |
|--|------------|
| 9.7. Лабораторная работа № 7. Изучение скорости разложения карбамида в водных растворах..... | 113 |
| 9.7.1. Теоретическая часть | 113 |
| 9.7.2. Порядок выполнения работы..... | 114 |
| 9.8. Лабораторная работа № 8. Изучение каталитического разложения перекиси водорода..... | 115 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ | 118 |
| ЛИТЕРАТУРА..... | 121 |

Учебное издание

Клындюк Андрей Иванович
Чижова Екатерина Анатольевна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Редактор *О. П. Приходько*
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*
Корректор *О. П. Приходько*

Подписано в печать 27.11.2012. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 7,3. Уч.-изд. л. 7,5.
Тираж 500 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.