



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

К а ф е д р а аналитической и физической химии

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Методические указания
к лабораторным работам № 19, 20

Самара
Самарский государственный технический университет
2019

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 544.42

Кинетика химических реакций: метод. указ. к лаб. работе. / Сост.: Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина, Б.М. Стифатов, Е.О. Ильиных. Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2019. 23 с.

Рассмотрены теоретические основы кинетики химических реакций и экспериментальное определение порядка реакции, энергии активации аналитическим и графическим методами.

Методические указания рассчитаны на студентов, изучающих физическую химию в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 18.05.01, 19.03.01, 19.03.02, 22.03.01, 22.03.02 и специалитета по направлениям 020100 и 240300.

УДК 544.42

Составители: д-р хим. наук Ю.В. Рублинецкая,
канд. хим. наук Н.А. Расщепкина,
канд. хим. наук Б.М. Стифатов,
канд. хим. наук Е.О. Ильиных.

Рецензент д-р хим. наук Гаркушин И.К.
(Самарский государственный технический университет)

© Рублинецкая Ю.В., Расщепкина
Н.А.,

Стифатов Б.М., Ильиных Е.О.,
составление 2019

© Самарский государственный
технический университет, 2019

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Немецкий химик Л. Вильгельми впервые ввёл понятие скорости реакции в 1850 г. и определил скорость инверсии тростникового сахара. В 1862-63 г. французский химик П. Бертелло изучил скорость реакций этерификации. В работах русского химика Н. А. Меншуткина получили развитие (1882-90) такие основные проблемы химической кинетики, как связь между строением веществ и их реакционной способностью, влияние среды на ход химического превращения. В настоящее время главной задачей *химической кинетики* является построение *модели химического процесса*. Для этого, изучая химические реакции, исследователи отвечают на вопросы:

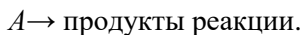
- каков механизм реакции;
- каковы промежуточные продукты;
- какова скорость реакции;
- какие факторы на неё влияют и другие?

В химической кинетике реакции классифицируют по признаку *молекулярности*.

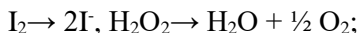
Молекулярность реакции определяется числом частиц, участвующих в элементарной реакции (однотайдийного процесса).

Реакции бывают:

- *мономолекулярные*, в которых происходит распад или изомеризация одного вида молекул. В общем виде они могут быть представлены уравнением



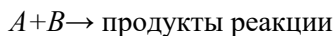
Например:



- *бимолекулярные*, в которых взаимодействуют две однородные или различные молекулы и образуются продукты



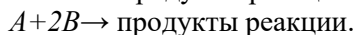
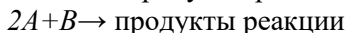
или



Например:



- *тримолекулярные*. Уравнения таких реакций в общем виде можно представить как



Например:



Поскольку вероятность одновременного столкновения большого числа частиц мала, то *молекулярность* элементарной реакции не превышает трех.

Итак, *молекулярность реакции* определяется числом частиц, одновременно участвующих в единичном акте разрыва и (или) образования химической связи.

Если уравнение реакции показывает, что в процессе участвует большое число молекул, следовательно, процесс идет более сложным путем – через несколько стадий, в каждой из которых участвует одна, или две, или три молекулы. *Механизм реакции* – это совокупность элементарных реакций, которые реализуют стехиометрическое превращение реагентов в продукты [1]. Иными словами, *сложные реакции* рассматривают как совокупность элементарных реакций. Сложные реакции могут быть последовательными, или параллельными, или обратимыми или сопряженными.

Скорость химической реакции определяют как число элементарных актов, происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства (объема или поверхности) [1]. Для реакций, протекающих в растворе или газовой фазе, объемом V

$$W = \frac{1}{V} \frac{dN}{d\tau}$$

для реакций на поверхности площадью S

$$W = \frac{1}{S} \frac{dN}{d\tau}.$$

В частном случае объем системы может быть принят постоянным, тогда:

$$W = \pm \frac{dC_i}{d\tau},$$

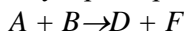
где C_i – концентрация вещества к моменту времени τ , моль/л.

Скорость реакции принято считать всегда положительной, но определять её можно как по увеличению концентрации продукта реакции (производная больше нуля), так и по уменьшению концентрации исходного вещества (производная меньше нуля). Скорость реакции не остается постоянной в течение реакции.

Основным законом химической кинетики является *закон действующих масс* (ЗДМ), выведенный в 1886 г. Гульдбергом и Вааге, согласно

которому скорость элементарной химической реакции прямо пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам веществ, участвующих в реакции.

Например, скорость бимолекулярной реакции общего вида:



выражается уравнением:

$$W = kC_A \cdot C_B \text{ или } W = k[A] \cdot [B] \quad (4)$$

Коэффициент пропорциональности k по своему физическому смыслу представляет собой скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице, и эту величину называют *константой скорости*. Константа скорости не зависит от концентраций реагирующих веществ, поэтому определение её величины наиболее удобно для оценки скорости данной реакции и сопоставления скоростей различных реакций. Константа скорости данной реакции зависит от температуры.

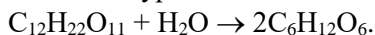
С кинетической точки зрения реакции можно классифицировать по *порядку*.

Порядок реакции (n) определяется суммой показателей степеней в эмпирическом (полученном опытным путем) уравнении, определяющем скорость данной реакции по ЗДМ, например, для рассмотренной выше бимолекулярной реакции:

$$n = 1 + 1 = 2.$$

Несмотря на частные совпадения, в общем случае молекулярность и порядок не совпадают. Так, если одно вещество взять в большом избытке, тогда его концентрация в ходе реакции изменяется незначительно и может быть принята постоянной, исключена из числа переменных, определяющих скорость реакции. Тогда порядок реакции будет соответственно меньше её молекулярности.

Например, гидролитическое разложение тростникового сахара на глюкозу и фруктозу протекает по уравнению:



Из него видно, что реакция является бимолекулярной, поэтому

$$W = -\frac{dc}{dt} = kc(H_2O)c(C_{12}H_{22}O_{11}).$$

Если вода присутствует в большом избытке, тогда ее концентрацию можно принять постоянной и скорость реакции определять по изменению концентрации тростникового сахара:

$$W = -\frac{dc}{d\tau} = kc(C_{12}H_{22}O_{11})$$

Итак, порядок реакции зависит от условий ее протекания.

Вопросы, изучаемые химической кинетикой, можно условно разделить на вопросы *формальной кинетики* и *теорию химической кинетики*.

В формальной кинетике определяют кинетические характеристики химической реакции (порядок, константа скорости и др.) без детального рассмотрения механизма реакций, считая любую исследуемую реакцию элементарной (простой) и необратимой. К элементарным относят реакции, протекающие в одну стадию и подчиняющиеся закону действующих масс. Определение порядка реакции и её константы скорости проводится математическим моделированием с помощью *кинетических уравнений* для необратимых и простых реакций первого, второго и третьего порядков. *Кинетическим* уравнение устанавливает зависимость концентрации реагирующих веществ и скоростью реакции. Сложные реакции протекают в несколько взаимосвязанных стадий, что значительно усложняет кинетические уравнения для них. Поэтому для упрощения расчетов чаще используют кинетические уравнения формальной кинетики. Рассмотрим способы вывода этих уравнений.

Так для необратимой реакции первого порядка вида $A \rightarrow B$ вывод кинетического уравнения можно провести следующим образом:

1. По определению скорости реакции $W = -\frac{dC}{d\tau}$,

где C – концентрация вещества A к моменту времени τ , моль/л.

2. По закону действующих масс $W = kC$.

3. Так как левые части предыдущих уравнений равны, равны и правые: $-\frac{dC}{d\tau} = kC$.

4. Разделяем переменные: $-\frac{dC}{C} = kd\tau$.

5. Интегрируем, учитывая, что за время от $\tau = 0$ до τ концентрация вещества A изменилась от начальной C_0 до C :

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \int_0^\tau kd\tau; \ln \frac{C_0}{C} = k\tau$$

откуда

$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C} \text{ или } k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{C_0}{C}$	(5)
--	-----

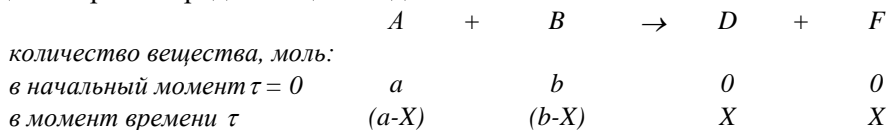
Полученное уравнение (5) и является *кинетическим уравнением необратимой реакции первого порядка*.

Из уравнения (5) видно, что константа скорости не зависит от способа выражения концентрации, поэтому в уравнение вместо концентрации можно подставлять любые пропорциональные ей величины (массу вещества, давление газа).

Пользуясь аналогичной методикой, можно вывести уравнение реакции любого порядка.

Во многих случаях в кинетическом уравнении вместо переменной C удобнее использовать переменную X , обозначающую количество вещества, вступившего в реакцию к моменту времени τ , т.е. $X = C_0 - C$.

Выведем, например, кинетическое уравнение необратимой реакции второго порядка общего вида:



где a и b – исходные концентрации веществ A и B ; $(a-X)$, $(b-X)$ – концентрация веществ A и B к моменту времени τ , X – количества веществ D и F к моменту времени τ .

Последовательность вывода кинетического уравнения остается такой же: по уравнению (1) $W = \frac{dX}{d\tau}$. Производную берем со знаком плюс,

так как X по ходу реакции увеличивается.

По формуле (4): $W = k(a-X)(b-X)$;

$$\frac{dX}{d\tau} = k(a-X)(b-X);$$

$$\frac{dX}{(a-X)(b-X)} = kd\tau;$$

$$\int_0^X \frac{dX}{(a-X)(b-X)} = \int_0^\tau kd\tau.$$

Пределы интегрирования выбирают следующим образом: в начальный момент времени $\tau = 0$ изменение концентрации $X = 0$; к моменту времени τ количество прореагировавшего вещества равно X .

Интегрируем и получаем кинетическое уравнение:

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-X)}{a(b-X)} = k\tau;$$

$k = \frac{1}{\tau(a-b)} \ln \frac{b(a-X)}{a(b-X)} \text{ или } k = \frac{2,3}{\tau(a-b)} \lg \frac{b(a-X)}{a(b-X)}.$	(6)
---	-----

Такой вид имеет *кинетическое уравнение необратимой реакции второго порядка*, если исходные концентрации веществ различны.

Определение константы скорости и порядка химической реакции проводят, обрабатывая опытные данные зависимости концентрации реагирующих веществ от времени. Порядок реакции можно определить методом подстановки. Для этого опытные данные зависимости концентрации веществ от времени подставляют в кинетические уравнения различных порядков и определяют, какое из них дает постоянное значение константы скорости. Графический вариант метода подстановки заключается в построении графиков зависимости различных функций концентрации от времени и определения, для какой функции зависимость линейная. Если она линейная для зависимости $\lg C = f(\tau)$ – реакция I порядка; если для зависимости $1/C = f(\tau)$ – II порядка; если для зависимости $1/C^2 = f(\tau)$ – III порядка.

Иногда о скорости химической реакции судят по величине *периода половины превращения* $\tau_{1/2}$, который выражается временем в течение, которого претерпевает превращение половина взятого вещества. Для $\tau_{1/2}$ концентрация равна

$$X = a/2,$$

где a начальная концентрация, $a/2$ – концентрация этого вещества в момент времени $\tau_{1/2}$.

В этом случае константа скорости реакции первого порядка:

$$k_1 = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln 2,$$

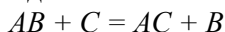
а для второго порядка:

$$k_2 = \frac{1}{\tau_{1/2} \cdot a}.$$

Откуда видно, что для реакции первого порядка $\tau_{1/2}$ не зависит от начальной концентрации вещества, а для реакции второго порядка $\tau_{1/2}$ обратно пропорциональной начальной концентрации. Эту особенность использует для определенного порядка реакции опытным путем.

Итак, основными задачами экспериментальных кинетических исследований являются определение константы скорости и порядка химической реакции. Кинетические уравнения необратимых реакций первого, второго и третьего порядков можно рассматривать как математические модели химических реакций.

Важнейшим понятием химической кинетики является *энергия активации*. В реакции общего вида:



образованию молекул конечных продуктов должен предшествовать разрыв связей $A-B$, и на этой стадии процесс всегда требует затраты энергии, то есть начальное и конечное состояния системы всегда разделены некоторым энергетическим барьером. Минимальный избыток энергии (по сравнению со средней энергией), которым должны обладать сталкивающиеся молекулы, чтобы осуществилось химическое взаимодействие, и является *энергией активации* E .

На рис. 1 представлена зависимость энергии системы E от хода процесса.

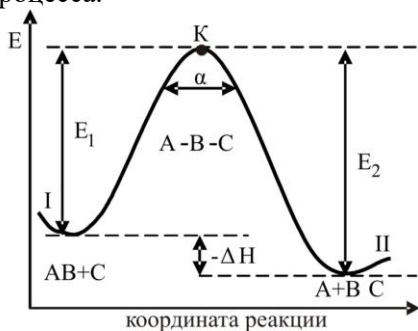


Рис. 1. Изменение энергии в ходе реакции: E_1 – энергия активации прямой реакции; E_2 – энергия активации обратной реакции; α – область переходного состояния $A-B-C$

Энергетический уровень I соответствует исходным веществам; уровень II – продуктам реакции; точка K – положению энергетического барьера. Конфигурацию ядер вблизи барьера (область α) называют переходным состоянием между исходными веществами и продуктами (*активированный комплекс*).

Определение энергии активации основано на зависимости константы скорости реакции от температуры.

В соответствии с *эмпирическим правилом Вант-Гоффа* при увеличении температуры на каждые 10°C скорость химической реакции увеличивается в 2 – 4 раза. Эта зависимость передается уравнениями:

$$\frac{w_2}{w_1} = \gamma \frac{t_2 - t_1}{10} \quad \text{или} \quad \frac{k_2}{k_1} = \gamma \frac{t_2 - t_1}{10}, \quad (7)$$

где w_1 и w_2 , k_1 и k_2 – скорости химической реакции и соответствующие им константы скорости при температурах t_1 и t_2 ; γ – температурный коэффициент.

Аррениусом было выведено уравнение, устанавливающее взаимосвязь константы скорости химической реакции и температуры:

$$\ln k = \frac{A}{T} + D, \quad (8)$$

где A и D – константы, причем, $A < 0$.

Можно показать, что константа A связана с энергией активации простым соотношением $E = -AR$, где R – универсальная газовая постоянная. Для этого нужно определить константу скорости при двух температурах и подставить ее значение в уравнение Аррениуса (8):

$$\ln k_1 = \frac{E}{RT_1} + D; \quad \ln k_2 = \frac{E}{RT_2} + D.$$

Вычитая второе уравнение из первого, получим уравнение Аррениуса в явном виде:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (9)$$

Из уравнения (9) можно аналитически рассчитать значение энергии активации:

$$E = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (10)$$

Переходя к десятичным логарифмам, получим из уравнения (10) более удобное для проведения вычислений уравнение:

$$E = \frac{2,3RT_1T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}. \quad (11)$$

Зная энергию активации и константу скорости реакции при какой-либо одной температуре, можно найти по уравнению (11) константу скорости реакции при любой другой температуре.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 19.1	Определение константы скорости и порядка химической реакции
-------------------------------	--

Цель работы – определение константы скорости и порядка реакции инверсии тростникового сахара.

Для определения константы скорости и порядка гидролитического разложения тростникового сахара на глюкозу и фруктозу необходимо решить следующие задачи. Во-первых, выбрать методику определения текущей концентрации сахара. Во-вторых, определить зависимость изменения концентрации сахара во времени и определить порядок реакции при комнатной температуре графическим методом. В-третьих, определить константу скорости реакции при комнатной температуре методом подстановки.

Реакция инверсии тростникового сахара является реакцией первого порядка, если вода присутствует в большом избытке и ее концентрацию можно принять постоянной [2]. Тогда константу скорости реакции

можно определять по изменению концентрации тростникового сахара по уравнению (5).

Тростниковый сахар, глюкоза и фруктоза являются *оптически активными веществами*. Они способны вращать плоскость поляризации плоско поляризованного луча света.

Плоскополяризованным называется такой свет, колебания световых волн которого совершается в одной плоскости. Как известно, электрические колебания естественного света происходят во всех плоскостях, проходящих через световой луч (рис. 2). Колебания поляризованного света происходят только в одной из таких плоскостей. Плоскость, перпендикулярная к плоскости электрических колебаний поляризованного луча (и также проходящая через луч), называется *плоскостью поляризации*.

Поляризованный свет создают, используя особый характер прохождения света через кристаллические вещества, например, кристалл исландского шпата. Кристалл, пропускает световые колебания, совершающиеся только в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

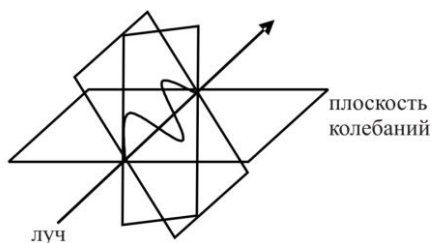


Рис. 2. Распространение электромагнитных колебаний.

Для получения поляризованного света применяют поляризатор, состоящий из двух склеенных половинок кристалла исландского шпата. Такие призмы называются по имени их изобретателя – *призмами Николя* или просто *николями*.

Если через раствор оптически активного вещества пропускать поляризованный свет, то наблюдается смещение плоскости поляризации на некоторый угол, называемый *углом вращения плоскости поляризации*. Угол смещения плоскости колебаний (α) есть величина переменная, зависящая от свойств оптически активного вещества, концентрации, длины луча, температуры и толщины слоя.

Итак, угол вращения плоскости поляризации луча света раствором сахара зависит его концентрации при постоянной температуре и длине волны в объеме определенной толщины.

Тростниковый сахар вращает плоскость поляризации вправо, смесь продуктов инверсии – влево, так как глюкоза вращает вправо, а фруктоза – влево. Вращение вправо (как в глюкозе) считают положитель-

ным, а влево (как во фруктозе) – отрицательным. У тростникового сахара угол вращения $[\alpha]=+66,55^\circ$, у глюкозы $[\alpha]=+52,56^\circ$, у фруктозы $[\alpha]=-91,9^\circ$. Очевидно, что по мере протекания инверсии положительное значение угла вращения плоскости поляризации будет уменьшаться, проходить через нуль и становится отрицательным. Постепенно абсолютная величина отрицательного угла будет расти, приближаясь к α_∞ – углу, соответствующему окончанию инверсии.

Таким образом, определяя изменение угла вращения плоскости поляризации, можно определить изменение концентрации тростникового сахара во времени.

Как видно из уравнения (5), константа скорости реакции первого порядка не зависит от способа выражения концентрации, поэтому в кинетическое уравнение вместо концентрации можно подставлять любые пропорциональные ей величины, например, *угол вращения плоскости поляризации*.

Если в реакцию вступает весь имеющийся сахар, то в начальный момент времени τ_0 угол вращения ($\alpha_0 - \alpha_\infty$) пропорционален концентрации C_0 , где α_0 – угол вращения плоскости поляризации в начале опыта; α_∞ – угол вращения плоскости поляризации в конце опыта. Подставляя эти величины в уравнение (5), получим формулу для расчета константы скорости реакции инверсии сахара:

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty} \quad (12)$$

Измерение угла вращения плоскости поляризации

Угол вращения плоскости поляризации данным раствором измеряют с помощью *полутеневого поляриметра* [2]. Основными его частями (рис. 3) являются *поляризатор* 1 и *анализатор* 4. Поляризатором и анализатором служат призмы Николя. Если главные сечения в призмах поляризатора и анализатора установлены параллельно (николи параллельны), то свет, поляризованный поляризатором, пройдет через анализатор и ярко осветит поле зрения в окуляре прибора. Если главные сечения перпендикулярны (николи скрещены), то свет погасится анализатором и поле зрения будет не освещенным (черным). Обычно поляризатор состоит из двух призм Николя (рис. 3). Первая призма поляризатора (1) покрывает все поле зрения, наблюдаемое через окуляр, а вторая (2) – его половину. Вторая призма анализатора может вращаться вокруг

оптической оси прибора. При ее вращении изменяется освещенность поля зрения.



Рис. 3. Оптическая схема полутеневого поляриметра: 1 – первый николев поляризатора; 2 – второй николев поляризатора; 3 – раствор оптически активного вещества; 4 – николев анализатора; 5,5',6 – виды освещенности поля зрения в окуляре поляриметра.

Если между призмами поляризатора и анализатора установить прозрачный сосуд (*поляриметрическую трубку*) с раствором оптически активного вещества, то при равенстве угла вращения раствором плоскости поляризации углу поворота второй призмы поляризатора, обеспечивающего прохождение света через призму анализатора, обе половинки поля зрения в окуляре будут одинаково освещены (обе серые), как показано на рис. 3.6. При неравенстве углов, в окуляре прибора будет наблюдаться неравная освещенность полей зрения (рис. 3.5 или 5').

Измерение угла поворота призмы (2) в момент равенства углу вращения плоскости поляризации позволяет измерить последний. Для этих целей в окуляре поляриметре имеются цифровая шкала и нониус (рис. 3.5). В силу высокой чувствительности глаз к контрастности окраски двух частей поля зрения можно измерить угол с хорошей точностью. На этой зависимости основана работа *универсального сахариметра СУ-4* (рис. 4), используемого в лабораторной работе.

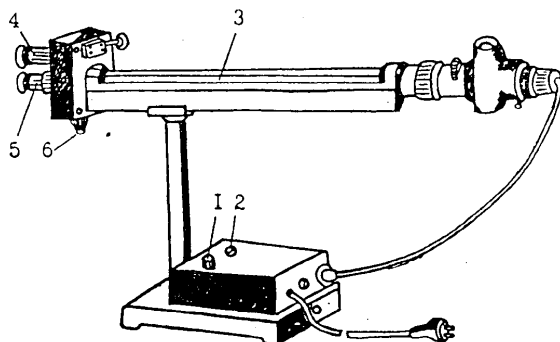


Рис. 4. Сахариметр универсальный СУ-4: 1 – ручка резистора; 2 – кнопка (тумблер) включения осветителя; 3 – кюветное отделение; 4 – окуляр измерительного устройства; 5 – окуляр зрительной трубы; 6 – ручка компенсатора.

Таким образом, определяя изменение угла вращения плоскости поляризации во времени, можно определить константу скорости и порядок реакции инверсии тростникового сахара, поскольку угол вращения плоскости поляризации луча света раствором сахара в объеме определенной толщины пропорционален концентрации раствора.

Порядок работы на сахариметре СУ-4

1. Установить ручку резистора 1 до упора, вращая её против часовой стрелки, включить сахариметр в сеть.
2. Включить осветитель 2.
3. Установить ручкой резистора 1, вращая её по часовой стрелке, такую освещённость, при которой наиболее четко воспринимается разница в яркости полей сравнения.
4. Установить окуляр зрительной трубы 5 на максимальную резкость изображения вертикальной линии раздела полей сравнения.
5. Установить лупу 4 на максимальную резкость штрихов и цифр шкалы и нониуса (рис. 5).

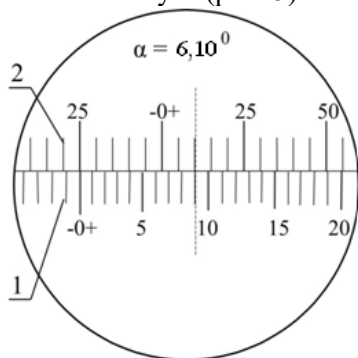


Рис. 5. Измерение по шкале поляриметра угла $\alpha = 6,10^0$: 1 – шкала; 2 – нониус

6. Определить **нулевое положение нониуса** без поляриметрической трубки, уравнивая яркость полей сравнения. При этом нулевое деление нониуса должно совместиться с нулевым делением шкалы. Если совмещения нет, взять поправку со знаком «+» или «-». Для уравнивания освещенности полей сравнения поворотом компенсатора 6 сначала добиться перемены затемненности полей (чтобы светлая половинка поля

стала темной, темная - светлой), а затем добиться одинаковой освещенности обоих полей (чтобы обе половинки стали одинаково освещенными).

Этот момент и отвечает **нулевому положению нониуса**.

7. Поместить поляриметрическую трубку (рис. 6) с раствором в кюветное отделение 3, перемещая её в такое положение, чтобы линия раз-

дела полей сравнения проходила посередине. Установить окуляр зрительной трубы 5 на максимальную резкость. 8. Уравнять яркость полей сравнения компенсатором 6 как описано в п.6. Равномерная затемненность поля отвечает углу вращения плоскости поляризации. Произвести отсчет показаний угла по шкале и нониусу с точностью до $0,05^\circ$. Риска «0» на нониусе (рис. 5, поз. 2) указывает целое число градусов на нижней шкале (рис. 5, поз. 1).

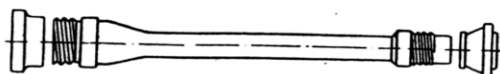


Рис. 6. Поляриметрическая трубка.

При отсчете вправо значения угла берутся со знаком «+», а при отсчете влево – со знаком «-». Десятые и сотые доли градуса отсчитываются по тому делению нониуса, которое совмещается с одним из делений основной шкалы (рис. 5, показано пунктирной линией для угла $6,10^\circ$).

Приборы и реактивы

1. Технические весы.
2. Поляриметрическая трубка.
3. Сахариметр универсальный СУ-4.
4. Сахароза.
5. Стеклоанная колба на 100 мл (2шт).
6. Стеклоанный цилиндр на 10 мл.
7. Водяная баня.
8. Растворы кислот.
9. Пробка с клапаном Бунзена.

Ход выполнения работы

1. Приготовить 10 мл раствора сахара указанной в задании концентрации. Для этого навеску сахара, взвешенную на технических весах, перенести в колбу объемом 100 мл, добавить примерно 8 - 9 мл дистиллированной воды, перемешать до полного растворения сахара. Раствор сахара перелить в мерный цилиндр объемом 10 мл, довести объем раствора дистиллированной водой до 10 мл, тщательно перемешать.

2. Приготовленным раствором полностью заполнить поляриметрическую трубку так, чтобы мениск был выпуклым. Надвинуть на отверстие покровное стекло так, чтобы не образовался пузырек воздуха и навинтить шайбу.

3. Поместить трубку в кюветное отделение 3 прибора (рис. 3) и определить угол вращения $\alpha(\text{сах})$. Раствор перелить в мерный цилиндр объемом 10 мл. Трубку промыть дистиллированной водой.

4. Раствор перелить в мерный цилиндр на 10 мл и измерить полученный объем раствора.

5. Приготовить смесь, состоящую из равных объемов растворов сахара и кислоты. Для этого измерить объем раствора сахара и перелить в колбу на 100 мл. В эту же колбу добавить такой же объем кислоты указанной в задании концентрации. Быстро перемешать полученный раствор и заполнить им предварительно промытую дистиллированной водой поляриметрическую трубку. Момент сливания растворов записать, так как он является моментом начала реакции.

6. Через каждые 10 мин определять угол вращения, произведя 8-10 замеров.

7. Оставшуюся в колбе смесь закрыть пробкой с клапаном Бунзена и нагревать на водяной бане при температуре $60 - 70^\circ\text{C}$ в течение 30 - 40 мин (кипятить нельзя, так как раствор желтеет).

8. Результаты измерений и расчетов записать в табл.1.

9. Построить график зависимости $\lg C_\tau = f(\tau)$ или $\lg(\alpha_\tau - \alpha_\infty) = f(\tau)$. Определить порядок реакции.

10. Рассчитать константу скорости инверсии сахара аналитическим методом по формуле (12), найти среднее значение константы скорости.

11. Построить график зависимости $\lg \frac{C_0}{C_\tau} = f(\tau)$ или $\lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty} = f(\tau)$.

Найти константу скорости реакции графическим методом. Сравнить эту величину со средним значением константы скорости $k_{\text{ср}}$, рассчитанной аналитическим методом.

Таблица 1.

Время от начала реакции, мин	Угол вращения α_τ	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	$\lg(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$	$\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}$	$\lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}$	$k, \text{ мин}^{-1}$
0						
10						
20						
и т.д.						

13. Оформить отчет о проведенной работе.

Цель работы – определение энергии активации инверсии тростникового сахара.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи. Во-первых, определить зависимость изменения концентрации сахара во времени при заданной температуре. Во-вторых, определить константу скорости реакции методом подстановки при заданной температуре. В-третьих, вычислить энергию активации инверсии тростникового сахара.

Приборы и реактивы

1. Технические весы.
2. Поляриметрическая трубка.
3. Сахариметр универсальный СУ-4.
4. Сахароза.
5. Стеклоанная колба на 100 мл (2шт).
6. Стеклоанный цилиндр на 10 мл.
7. Водяная баня.
8. Растворы кислот.
9. Пробка с клапаном Бунзена.
10. Термостат.

Ход выполнения работы

1. Контактным термометром термостата установить температуру (по заданию преподавателя), включить термостат в электрическую сеть.

2. Приготовить 10 мл раствора сахара заданной концентрации, перенести в колбу объемом 50 мл. Во вторую такую же колбу поместить 10 мл соляной кислоты заданной концентрации. Обе колбы и поляриметрическую трубку поместить в термостат и выдержать при температуре 15-20 мин.

3. Слить термостатированные растворы сахара и кислоты, момент сливания отметить по часам как начало реакции. Смесь перемешать и быстро залить в трубку. Трубку поместить в термостат.

4. Через каждый 10 мин, вынимая трубку из термостата, определять угол вращения α_x , сделав 8-10 замеров. Термостат должен работать в течение всего опыта, чтобы поддерживать заданную температуру поляриметрической трубки.

5. Оставшуюся смесь нагреть в колбе с клапаном Бунзена на водяной бане при температуре 60 – 70°C в течение 30 – 40 мин. После охлаждения смесь поместить в трубку и измерить угол вращения продуктов поляризации α_∞ . Результаты опытов занести в таблицу 1.

6. Рассчитать константу скорости реакции инверсии сахара при заданной температуре по формуле (12).

8. Вычислить значение энергии активации по формуле (11), используя константу скорости реакции при заданной температуре и константу скорости реакции при комнатной температуре, которую определили при выполнении предыдущей лабораторной работы.

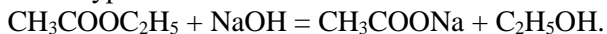
9. Оформить отчет о проведенной работе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 20	Определение энергии активации реакции омыления уксусноэтилового эфира раствором гидроксида натрия
-----------------------------	--

Цель работы – определение энергии активации омыления уксусноэтилового эфира раствором гидроксида натрия.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи. Во-первых, определить зависимость изменения концентрации уксусноэтилового эфира во времени при комнатной температуре. Во-вторых, определить константу скорости реакции методом подстановки при комнатной температуре. В-третьих, определить зависимость изменения концентрации уксусноэтилового эфира во времени и константу скорости реакции методом подстановки при заданной температуре. В-четвертых, определить энергию активации реакции.

Реакция омыления уксусноэтилового эфира раствором гидроксида натрия протекает по уравнению:



Исходя из уравнения, можно полагать, что порядок реакции равен двум. Следовательно, математической моделью реакции является уравнение (6). Концентрацию гидроксида натрия в реакционной смеси

можно определить методом титрования, используя раствор соляной кислоты концентрации C .

Если V_0 , V_τ и V_∞ - объемы кислоты, пошедшие на титрование соответственно в начале реакции, к моменту времени τ и по окончании реакции, тогда исходная концентрация щелочи (a) пропорциональна произведению V_0C , а текущая концентрация ($a-x$) - $V_\tau C$. Эфир и щелочь реагируют эквимолекулярно, поэтому исходная концентрация эфира (b) пропорциональна произведению $(V_0 - V_\infty)C$, а текущая концентрация ($b-x$) - $(V_\tau - V_\infty)C$. Кинетическое уравнение реакции после подстановки полученных выше выражений в уравнение (6) принимает вид:

$$k = \frac{2,3V_{np}}{V_\infty C(HCl)\pi} \lg \frac{V_\tau(V_0 - V_\infty)}{V_0(V_\tau - V_\infty)}, \quad (13)$$

где V_{np} - объем смеси, взятой на титрование, мл.

Для уменьшения ошибки определений анализируемую смесь охлаждают до нуля градусов с целью снижения скорости реакции во время титрования.

Приборы и реактивы

1. Бюретка на 25 мл.
2. Пипетки на 50, 10 мл.
3. Стеклянная колба на 50 мл (5 шт).
4. Стеклянная колба на 100 мл (2 шт).
5. Стеклянный цилиндр на 25 мл.
6. Водяная баня.
7. 0,01 М раствор соляной кислоты.
8. 0,0025 М раствора гидроксида натрия.
9. Раствор уксусноэтилового эфира.
10. Пробка с клапаном Бунзена (2 шт).
11. Термостат.
12. Часы.
13. Холодильник.

Ход выполнения работы

1. В 5 колбочек на 50 мл цилиндром отмерить по 25 мл дистиллированной воды и поставить в морозильную камеру холодильника для охлаждения до нуля градусов.

2. В колбу объемом 100 мл поместить пипеткой 50 мл 0,0025 М раствора NaOH. Другую колбу, содержащую 50 мл этилацетата (уксусноэтилового эфира), поставить рядом. Растворы щелочи и эфира выдержать 10 – 15 мин при комнатной температуре.

3. В колбу со щелочью влить раствор эфира и тщательно перемешать. Момент сливания растворов записать, так как он является моментом начала реакции.

4. Взять одну колбу с охлажденной до нуля градусов водой и быстро отобрать в неё пипеткой 10 мл приготовленной смеси.

5. Оттитровать пробу 0,01 М раствором HCl в присутствии 2-3 капель фенолфталеина до исчезновения розового окрашивания раствора. Записать объем израсходованной кислоты V_0 .

6. Смесь всегда должна быть закрыта пробкой с клапаном Бунзена, для того чтобы щелочь не поглощала углекислый газ из воздуха.

7. Последующие пробы отбирать на титрование через 5, 15, 30 и 50 мин после начала реакции. Объемы кислоты, пошедшие на титрование, записать как V_T .

8. Отдельную пробу реакционной смеси (10 мл) поместить в колбу объемом 50 мл, закрыть пробкой с клапаном Бунзена и нагревать на водяной бане при температуре 80 – 100 °С в течение 30 мин. Эта операция необходима для полного завершения реакции омыления, так как при комнатной температуре она заканчивается через сутки.

9. После нагревания колбу охладить под струей воды до комнатной температуры, оттитровать раствором соляной кислоты. Объем кислоты, пошедший на титрование, записать как V_∞ .

10. Экспериментальные данные представить в виде таблицы 2. Используя формулу (13), вычислить значения константы скорости реакции при комнатной температуре по экспериментальным данным.

11. Рассчитать среднее значение константы скорости реакции при комнатной температуре. Сравнить полученное и справочное значения.

12. Приготовить по п.2 данного методического указания растворы щелочи и эфира, закрыть колбы пробками с клапаном Бунзена и поставить их в термостат, поддерживая в нём заданную преподавателем температуру.

13. Выдержать растворы эфира и щелочи в термостате 15 – 20 мин.

14. Слить растворы, записать время начала реакции. Быстро отобрать пробу объемом 10 мл и поместить в колбу с охлажденной водой, оттитровать раствором кислоты, записать V_0 . Колбу с реакционной смесью держать в термостате во время всего проведения опыта.

15. Пробы титруют, как указано в п.п. 4 – 8.

16. Экспериментальные данные представить в виде таблицы 2. Используя формулу (13), вычислить значения константы скорости реакции при заданной температуре по экспериментальным данным.

17. Вычислить среднее значение константы скорости реакции при заданной температуре.

18. Определить энергию активации реакции по формуле (11) и сформулировать выводы.

19. Оформить отчет о проведенной работе.

Таблица 2.

№ опыта	Время, мин	Объем HCl, мл	Константа скорости k , лмоль ⁻¹ ·мин ⁻¹	Энергия активации E , Дж·моль ⁻¹
1	0			
2	5			
3	15			
и т.д.	и т.д.			

Контрольные вопросы

1. Скорость химической реакции, константа скорости и влияющие на неё факторы.

2. Молекулярность и порядок реакции. Способы определения порядка реакции.

3. Кинетическое уравнение. Выводы кинетических уравнений различных порядков.

4. Зависимость скорости химических реакций от температуры. Уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса.

5. Теория активных столкновений.

6. Энергия активации и способы её определения.

7. Катализаторы, влияние их на скорость химической реакции и выход продуктов реакции.

8. Методика выполнения работы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии: учебное пособие: Ч. 1. -М.: БИНОМ, 2013. – 320 с.

2. Практические работы по физической химии: учеб. пособие для вузов / А.А. Равдель, А.М. Пономарева; под ред. К.П. Мищенко. - М.: Высш. шк., 2002 - 384 с.

3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - М.: Химия, 2002. - 327 с.
4. Физическая химия: практикум / Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина, Б.М. Стифатов, Е.О. Ильиных, В.В. Слепушкин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2018. – 200 с. ISBN 978-5-7964-2178-9.
5. Физическая химия металлургических производств: Курс лекций /В.В. Слепушкин, Ю.В. Рублинецкая, М.А. Лосева; Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2004. – 112 с. ISBN 5-7064-0595-0.

Химическая кинетика

Составители:

РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна
РАСЩЕПКИНА Наталья Афанасьевна
СТИФАТОВ Борис Михайлович
ИЛЬИНЫХ Елена Олеговна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подп. в печать 08.04.19
Формат 60x84 1/16. Бум. типор. №2
Усл. п. л. 1,38. Уч.-изд. л. 1,28
Тираж 50 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского
государственного технического университета
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.

