

В.Т. Письменко, Е.Н. Калюкова

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
(по физической химии)

**КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ
И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ
РЕАКЦИЙ**

Ульяновск 2002

Министерство образования РФ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

Ульяновский государственный технический университет

В.Т. Письменко, Е.Н. Калюкова

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
(по физической химии)

**КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ
И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ
РЕАКЦИЙ**

Методические указания к лабораторной работе

Ульяновск 2002

УДК 546 (075.8)
ББК

Рецензент канд. хим. наук. И.А. Дорофеев

Одобрено секцией методических пособий научно-методического
совета университета

Письменко В.Т., Калюкова Е.Н.

Кинетика химических реакций. Определение константы скорости и энергии активации реакций: Методические указания к лабораторной работе по физической химии. Ульяновск: УлГТУ, 2002. 20 с.

Методические указания написаны в соответствии с программой курса «Физическая химия» для инженерной подготовки студентов по направлению «Инженерная защита окружающей среды». Работа подготовлена на кафедре «Безопасность жизнедеятельности, экология и химия».

УДК 546 (075.8)
ББК

Учебное издание

Письменко Валерий Терентьевич

Калюкова Евгения Николаевна

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИЙ

Методические указания к лабораторной работе по физической химии

Корректор

Подписано в печать .12.02. Формат 60x84/16. Бумага писчая. Печать трафаретная.

Усл. печ. л. .Уч.-изд. л. .Тираж 100 экз. Заказ .

Ульяновский государственный технический университет,
432027, Ульяновск, Сев. Венец, 32.

Типография УлГТУ, 432027, Ульяновск, Сев. Венец, 32.

© Ульяновский государственный технический университет, 2002

СОДЕРЖАНИЕ

<u>Кинетика химических реакций. Определение константы скорости и энергии активации реакций</u>	1
<u>1. Зависимость скорости реакции от концентрации</u>	4
<u>2. Зависимость скорости реакции от температуры</u>	9
<u>3. Примеры решения задач</u>	10
<u>4. Лабораторная работа №1. Определение константы скорости и энергии активации реакции гидролиза этилацетата</u>	13
<u>5. Лабораторная работа № 2. Определение константы скорости и энергии активации реакции окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода</u> ...	17
<u>6. Контрольные вопросы для самопроверки</u>	19
<u>Список литературы</u>	21

Кинетика химических реакций.

Определение константы скорости и энергии активации реакций

Химические реакции подразделяют на гомогенные и гетерогенные реакции. К гомогенным реакциям относят реакции, у которых исходные вещества и продукты их взаимодействия находятся в одной и той же фазе — в газообразной или жидкой. Гетерогенными реакциями называют реакции, у которых реагирующие вещества находятся в различных фазах, а сам процесс химического превращения протекает на границе раздела этих фаз.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, присутствия катализатора. Однако эти факторы влияют на скорость гомогенных и гетерогенных реакций по-разному. Поэтому при изучении скорости реакции всегда учитывают различие между этими двумя типами химических процессов.

Зависимость скорости реакции от концентрации

Одним из факторов, влияющих на скорость большинства гомогенных реакций, может быть *концентрация* реагирующих веществ. С течением времени скорость химической реакции изменяется, так как изменяются концентрации реагирующих веществ. Поэтому различают *среднюю* и *истинную* скорости реакции.

О скорости химической реакции судят по количеству вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате реакции за единицу времени. И чтобы это количество вещества было не произвольным, его относят к единице объема в случае гомогенных реакций или к единице поверхности раздела фаз для гетерогенных. Количество вещества в единице объёма это его концентрация (концентрацию принято выражать в молях на литр, а время — в минутах).

Поэтому *средней скоростью реакции называют отношение уменьшения концентрации исходного вещества или увеличения концентрации продуктов реакции ко времени, в течение которого это увеличение или уменьшение произошло*. Так, если концентрацию исходного вещества в момент времени t_1 обозначить буквой C_1 , а концентрацию в момент времени t_2 обозначить C_2 , то средняя скорость реакции $v_{cp.}$ будет выражаться уравнением:

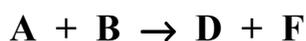
$$v_{cp.} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

Истинной скоростью реакции называется изменение концентрации исходного вещества за бесконечно малый промежуток времени, что можно выразить следующим уравнением:

$$v_{истин.} = - \frac{dc}{dt}$$

Знак минус «-» в правой части приведенного выше уравнения показывает, что концентрации реагирующих веществ уменьшаются, следовательно, и скорость химической реакции все время убывает.

Зависимость скорости химической реакции



от концентрации реагирующего вещества можно выразить уравнением в соответствии с законом действующих масс:

$$v = k C_A C_B$$

где C_A и C_B — концентрации исходных веществ; k — коэффициент пропорциональности.

Коэффициент пропорциональности не зависит от концентрации реагирующих веществ, его называют *константой скорости реакции*. Величина константы скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры и присутствия катализатора. Численное значение константы скорости реакции равно количеству вещества, прореагировавшего за единицу времени при концентрации исходных веществ, равных единице (например, 1 моль/л).

Константа скорости химической реакции показывает, какая доля из общего числа соударений молекул веществ А и В приводит к химическому взаимодействию. Если реакция осуществляется в результате столкновения молекулы А с молекулой В, то число столкновений, а следовательно, и скорость реакции будет пропорциональна концентрациям веществ А и В. Если для химического превращения необходимо, чтобы одновременно сталкивались по две или по три одинаковые молекулы, то скорость реакции будет пропорциональна квадрату или соответственно кубу концентрации этого вещества. По числу молекул, участвующих в каждом элементарном акте, реакции называются *мономолекулярными*, *бимолекулярными*, *тримолекулярными* и т. д.

Вполне понятно, что вероятность столкновения сразу трех и большего числа молекул меньше, чем вероятность столкновения двух молекул. Поэтому тримолекулярные реакции менее вероятны, чем бимолекулярные. Если в реакцию и вступает формально (в соответствии с уравнением) более трех молекул, то в действительности оказывается, что реакция проходит через ряд промежуточных стадий, в каждой из которых участвуют одна, две молекулы.

В зависимости от вида уравнения, связывающего скорость реакции с концентрацией реагирующих веществ, различают реакции *нулевого, первого, второго и третьего порядка*.

Если скорость реакции не зависит концентрации, то реакция имеет нулевой порядок; если скорость реакции зависит от концентрации в первой степени, то это реакция первого порядка; если — во второй, то второго порядка и так далее. В общем случае, например, для реакции



зависимость скорости от концентрации выражается кинетическим уравнением:

$$v = k C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \cdot C_D^\delta \dots,$$

где показатели степени α , β и δ могут быть любыми небольшими числами, чаще всего равными 1 или 2, редко 3. Показатели степени концентрации определяют на основании экспериментальных данных. При некоторых условиях показатель может быть равным и нулю. Кроме того, известно немало реакций с дробными показателями.

Показатель степени концентрации реагирующего вещества в кинетическом уравнении реакции (α , β , δ) называется порядком реакции по данному веществу (A , B и D соответственно). Общим порядком химической реакции, или просто порядком реакции, называется величина, равная сумме показателей степени концентраций реагентов в кинетическом уравнении реакции.

$$\text{Порядок реакции} = \alpha + \beta + \delta + \dots$$

Иногда показатель степени концентрации данного вещества в кинетическом уравнении совпадает с его стехиометрическим коэффициентом в уравнении реакции. Для элементарных реакций, т.е. реакций протекающих в одну стадию, показатели степени в кинетическом уравнении совпадают со стехиометрическими коэффициентами реагентов в уравнении реакции.

Если реакция протекает по нулевому порядку, то для нее

$$v = - \frac{dC}{dt} = kC^0 = k. \quad (1)$$

Перепишем выражение в виде

$$dC = -kdt$$

и возьмем неопределенный интеграл от обеих частей уравнения. Тогда

$$C = -kt + B,$$

где B – постоянная интегрирования. В начальный момент времени $t = 0$, а концентрация $C = C_0$. Подставляя эти значения получаем $C_0 = B$. Тогда концентрация реагирующего вещества в любой момент времени равна

$$C = C_0 - kt. \quad (2)$$

Следовательно, в реакциях нулевого порядка концентрация линейно уменьшается со временем (рис. 1а).

Константа скорости реакции нулевого порядка, исходя из последнего уравнения, вычисляется по формуле

$$k = \frac{1}{t}(C_0 - C) \quad (3)$$

и имеет размерность моль / л · с.

Наряду с константой скорости для характеристики реакций часто пользуются величиной, называемой временем полупревращения ($t_{1/2}$) или периодом полупревращения. Период полупревращения - это промежуток времени, в течение которого половина взятого исходного количества вещества прореагировала.

Если $t = t_{1/2}$ и $C = C_{1/2}$, то подставляя в уравнение (2), получим

$$t_{1/2} = C_0 / 2k. \quad (4)$$

Кинетическое уравнение скорости первого порядка имеет вид

$$v = - \frac{dC}{dt} = kC^1.$$

Разделим переменные (время и концентрация) и проинтегрируем:

$$\frac{dC}{C} = -kdt; \quad \int dC / C = - \int kdt; \quad \ln C = -kt + B.$$

Считая, что в начальный момент времени $t = 0$ концентрация исходного вещества равна $C = C_0$, находим постоянную интегрирования B :

$$\ln C_0 = B.$$

Откуда

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (5)$$

Следовательно, для **реакции первого порядка** характерна линейная зависимость логарифма концентрации от времени (рис.1б), а константа скорости определяется выражением:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad \text{или} \quad k = 2,303 \frac{1}{t} \lg \frac{C_0}{C}. \quad (6)$$

Константа скорости реакции первого порядка измеряется в c^{-1} . Время полупревращения (часто говорят *период полураспада*) для реакций первого порядка равен (для $t = t_{1/2}$ и $C = C_0/2$)

$$k = 2,303 \frac{1}{t_{1/2}} \lg \frac{C_0}{C_0/2} = 2,303 \frac{1}{t_{1/2}} \lg 2,$$

откуда

$$t_{1/2} = \frac{0,69}{k}. \quad (7)$$

Для реакций первого порядка *период полупревращения не зависит от начальной концентрации исходного вещества, константа скорости обратно пропорциональна периоду полупревращения.*

Для реакции второго порядка, считая концентрации исходных веществ равными, кинетическое уравнение запишется выражением:

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC^2.$$

После разделения переменных, интегрирования и определения постоянной интегрирования получим:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt. \quad (8)$$

Откуда

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \quad \text{и} \quad t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}. \quad (9)$$

Константа скорости реакции второго порядка измеряется в $л \cdot c^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

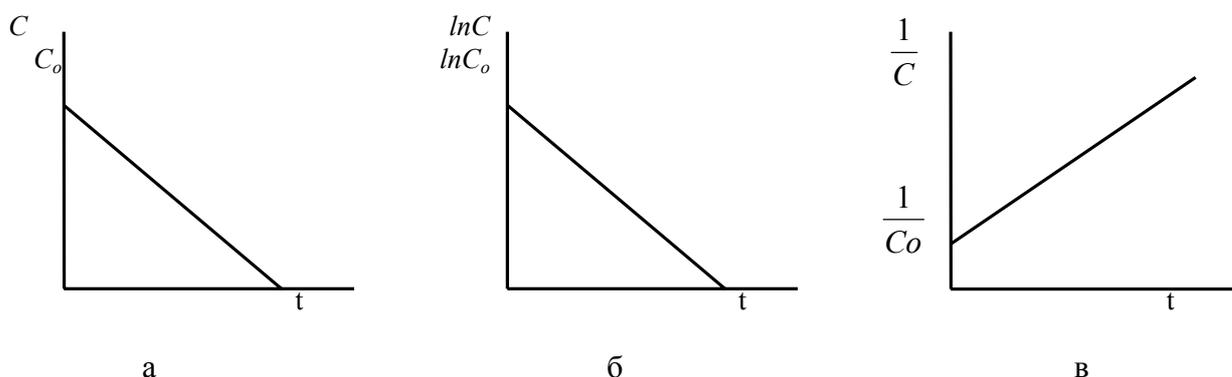


Рис. 1. Изменение концентрации со временем в реакциях:
а – нулевого порядка; б- первого порядка; в- второго порядка.

Для **реакций второго порядка** наблюдается линейная зависимость величины обратной концентрации от времени (рис.1в). В отличие от реакций первого порядка период полупревращения реакций второго порядка обратно пропорционален начальной концентрации.

Порядок реакции не всегда совпадает с молекулярностью. Так, для мономолекулярных реакций, т. е. таких реакций, при которых превращению подвергается только одна молекула какого-нибудь вещества, скорость реакции будет пропорциональна только его концентрации в данный момент, что можно выразить следующим уравнением:

$$v = - \frac{dx}{dt} = -k(a - x), \quad (10)$$

где a — начальная концентрация вещества; x — концентрация образующегося вещества. Следовательно, $(a - x)$ представляет собой изменение концентрации исходного вещества за определенный промежуток времени.

После разделения переменных и интегрирования получается следующее уравнение константы скорости химической реакции первого порядка:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad (11)$$

При вычислении правой части этого уравнения (в соответствии с экспериментальными данными для различных моментов времени t течения реакции), получим константу скорости реакции. Численные значения константы скорости окажутся одинаковыми в любой момент времени реакции.

Скорость бимолекулярной реакции пропорциональна произведению концентрации обоих реагирующих веществ. Следовательно,

$$v = - \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

Здесь a и b — начальные концентрации веществ А и В соответственно; x — количество молей вещества, прореагировавшее за время t .

После соответствующих математических преобразований, как и в первом случае, получают окончательное уравнение для константы скорости реакции второго порядка:

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (12)$$

Если при бимолекулярной реакции концентрация одного из исходных веществ значительно больше концентрации другого вещества, то во время реакции концентрация вещества, взятого в избытке, остается практически постоянной. Поэтому можно объединить постоянную величину концентрации и константу скорости реакции в одну константу. Тогда получают выражение для скорости химической реакции, которое аналогично выражению для реакции первого порядка. И константу скорости реакции можно вычислить по уравнению (11) первого порядка.

Таким образом, константы скорости для бимолекулярных реакций, протекающих при наличии избытка одного из реагирующих веществ, вычисляют по уравнению для реакции первого порядка. Подобные реакции принято называть *псевдомолекулярными*.

Следует отметить, что большинство реакций протекает через промежуточные стадии и порядок реакции редко соответствует количеству молекул, вступаю-

щих в реакцию. Общая скорость сложной реакции определяется скоростью наиболее медленной её стадией.

2. Зависимость скорости реакции от температуры

Как было сказано, скорость гомогенной химической реакции зависит от температуры. Эту зависимость приближенно выражают эмпирическим правилом Вант-Гоффа: *при увеличении температуры на 10 градусов скорость гомогенной химической реакции возрастает в 2—3 раза*. Число γ , которое показывает, во сколько раз возрастает скорость реакции при увеличении температуры на 10 град, называют температурным коэффициентом скорости реакции. Нижний индекс при γ показывает температуру, которой соответствует константа. Вычисляют температурный коэффициент скорости реакции по уравнению:

$$\gamma_{10} = \frac{k_{t+10}}{k_t} \quad (13)$$

Самое простое объяснение факта возрастания скорости реакции с увеличением температуры, которое первым приходит в голову, связано с тепловым движением частиц (атомов, молекул). С увеличением температуры повышается скорость движения частиц, возрастает вероятность их столкновения, и, как следствие, увеличивается скорость реакции.

Но оказывается, что не любое столкновение частиц приводит к химическим превращениям. Столкновения будут эффективными при условии, что сталкивающиеся частицы обладают некоторым запасом энергии необходимым для разрыва старых связей и образования новых. Молекулы несущие эту избыточную энергию называются активными, а сам избыток энергии – энергией активации.

Зависимость скорости химической реакции от температуры более точно выражают уравнением Аррениуса:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_{ак.}}{RT}, \quad (14)$$

или после потенцирования получим:

$$k = k_0 e^{\frac{-E_{ак.}}{RT}}$$

где k — константа скорости реакции; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; $E_{ак.}$ — энергия активации, k_0 — константа.

Энергия активации — это минимальная энергия, которой должны обладать реагирующие молекулы, чтобы их столкновение приводило к химическому взаимодействию. Энергию активации выражают в джоулях на моль (Дж/моль). После преобразования уравнения Аррениуса, если известно значение константы скорости при температуре T_1 и T_2 , получают довольно простое выражение

$$E_{ак.} = \frac{2,3 \cdot R \cdot \lg \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad (15)$$

где k_{t_2} — константа скорости реакции при температуре T_2 ; k_{t_1} — константа скорости реакции при температуре T_1 ; R — газовая постоянная. Следовательно, найдя из опытных данных константы скорости реакции при двух температурах, можно аналитически рассчитать энергию активации данной реакции.

Чаще всего прибегают к графическому способу определения энергии активации. Для чего выражение (14) представляют в координатах: $\ln k - 1/T$. На графике получается прямая линия, тангенс угла наклона которой равен:

$$\operatorname{tga} = E_{ak} / R.$$

Тангенс угла наклона рассчитывают по отношению катетов треугольника.

3. Примеры решения задач

Пример 1.

Перекись водорода в водном растворе разлагается по уравнению:



Кинетика этой реакции исследовалась титрованием проб одинакового объема (2 мл) перманганатом калия с молярной концентрацией 0,0015 моль/л. Определите порядок реакции всеми возможными способами, вычислите среднее значение константы скорости этой реакции, пользуясь приведенными ниже данными, и определите период полураспада:

Время от начала опыта, мин	0	5	10	15	20	30	40
Объем KMnO_4 , израсходованный на титрование 2 мл пробы, мл	23,6	18,1	14,8	12,1	9,4	5,8	3,7

Решение. Если реакция относится к реакциям первого порядка, то константа скорости, вычисленная по уравнению

$$k = 2,303 \frac{1}{t} \lg \frac{C_0}{C_t},$$

для любого момента времени, должна оставаться величиной постоянной. В математическом уравнении концентрации исходного вещества в начальный момент и данный момент времени можно заменить объемами перманганата калия, пошедшими на титрование в те же моменты времени, так как концентрация пероксида водорода будет пропорциональна объему перманганата калия.

Пусть $C_0 = V_{\text{исход.}} (\text{KMnO}_4)$; $C_t = V_t(\text{KMnO}_4)$;

Заменим отношение концентраций отношением объемов и вычисляем k :

$$k_1 = 2,303 \frac{1}{5} \lg \frac{23,6}{18,1} = 0,0531$$

$$k_2 = 2,303 \frac{1}{10} \lg \frac{23,6}{14,8} = 0,0467$$

$$k_3 = 2,303 \frac{1}{15} \lg \frac{23,6}{12,1} = 0,0445$$

$$k_4 = 2,303 \frac{1}{20} \lg \frac{23,6}{9,4} = 0,0460$$

$$k_5 = 2,303 \frac{1}{30} \lg \frac{23,6}{5,8} = 0,0468$$

$$k_6 = 2,303 \frac{1}{40} \lg \frac{23,6}{3,7} = 0,0467$$

$$k_{\text{ср.}} = 0,0473 \text{ мин}^{-1}$$

Константа скорости постоянна в пределах неизбежных ошибок опыта, следовательно, эта реакция является реакцией первого порядка.

Для реакции первого порядка время полупревращения определяется по формуле:

$$t_{1/2} = \frac{2,3 \lg 2}{k} = \frac{0,69}{k} = \frac{0,69}{0,0473} = 14,59 \text{ мин}$$

Среднее значение константы скорости реакции может быть найдено графически. Если построить график зависимости $\lg V = f(t)$, то для реакции первого порядка зависимость должна быть линейной. Изобразим графически зависимость $\lg V$ от времени, откладывая эту величину по оси ординат, а время по оси абсцисс.

$V_i(\text{KMnO}_4)$	23,6	18,1	14,8	12,1	9,4	5,8	3,7
$\lg V$	1,373	1,258	1,170	1,083	0,973	0,763	0,568
время	0	5	10	15	20	30	40

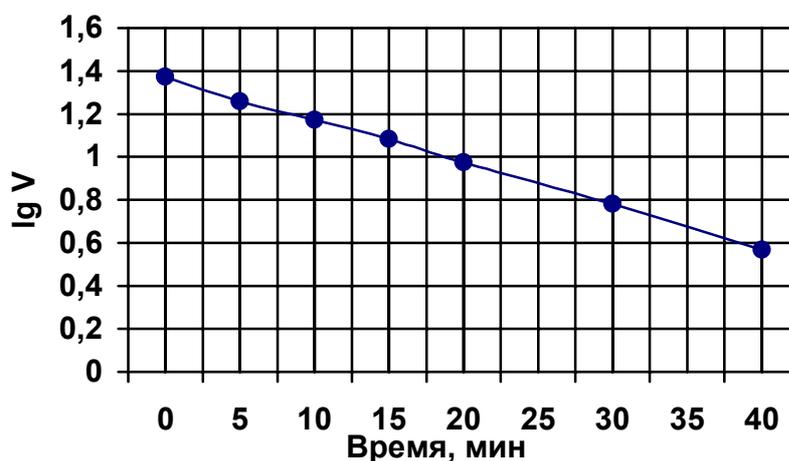


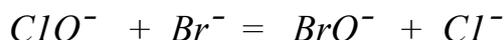
Рис. 2. График зависимости $\lg V$ от t

$k = 2,303 \operatorname{tg} \alpha$. Величину $\operatorname{tg} \alpha$ получим из отношения противолежащего катета к прилежащему катету, исходя из графика зависимости.

$$k = 2,303 \operatorname{tg} \alpha = 2,303 \cdot \frac{1,373 - 0,763}{30} = 0,04683$$

Пример 2.

При изучении взаимодействия между ионами брома и хлорноватистой кислоты



Смешивали 100 мл 0,1 н. раствора гипохлорита натрия, 48 мл 0,5 н. раствора гидроксида натрия и 21 мл дистиллированной воды. Смесь помещали в термостат при 25 °С. К смеси добавляли 81 мл 1 % раствора бромида калия также при 25 °С. Через определенные промежутки времени отбирали пробы и определяли в них содержание иона BrO^- . Результаты анализов приведены ниже:

Время, t мин	0	3,65	7,65	15,05	26,00	47,60	90,60
$C(\text{BrO}^-)$ моль/л $\cdot 10^3$	0	0,560	0,953	1,420	1,800	2,117	2,367

Концентрация NaClO и KBr в реакционной смеси при $t = 0$ были равны $C(\text{NaClO}) = 0,003230$ моль/л и $C(\text{KBr}) = 0,002508$ моль/л. рН раствора равен 11,28. Определите порядок реакции и константу скорости реакции.

Решение. Предположим, что реакция имеет второй порядок. Уравнение для константы скорости реакции второго порядка имеет вид:

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

где a и b - начальные концентрации веществ NaClO и KBr соответственно; x - количество молей вещества, прореагировавшее за время t .

$a = C_0(\text{NaClO}) = 0,003230$ моль/л.; $b = C_0(\text{KBr}) = 0,002508$ моль/л; $(a - b) = 0,000722$.

$$k_1 = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} =$$
$$= \frac{2,303}{3,65 \cdot 0,722 \cdot 10^{-3}} \lg \frac{2,508 \cdot 10^{-3} (3,230 - 0,560) \cdot 10^{-3}}{3,23 \cdot 10^{-3} (2,508 - 0,560) \cdot 10^{-3}} = 23,42 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$$

$$k_2 = \frac{2,303}{7,65 \cdot 0,722 \cdot 10^{-3}} \lg \frac{2,508 \cdot 10^{-3} (3,230 - 0,953) \cdot 10^{-3}}{3,23 \cdot 10^{-3} (2,508 - 0,953) \cdot 10^{-3}} = 23,67 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$$

$$k_3 = \frac{2,303}{15,05 \cdot 0,722 \cdot 10^{-3}} \lg \frac{2,508 \cdot 10^{-3} (3,230 - 1,420) \cdot 10^{-3}}{3,23 \cdot 10^{-3} (2,508 - 1,420) \cdot 10^{-3}} = 23,52 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$$

$$k_4 = \frac{2,303}{26,00 \cdot 0,72 \cdot 10^{-3}} \lg \frac{2,508 \cdot 10^{-3} (3,230 - 1,800) \cdot 10^{-3}}{3,23 \cdot 10^{-3} (2,508 - 1,800) \cdot 10^{-3}} = 23,90 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$$

$$k_5 = \frac{2,303}{47,60 \cdot 0,72 \cdot 10^{-3}} \lg \frac{2,508 \cdot 10^{-3} (3,230 - 2,117) \cdot 10^{-3}}{3,23 \cdot 10^{-3} (2,508 - 2,117) \cdot 10^{-3}} = 23,80 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$$

$$k_6 = \frac{2,303}{90,6 \cdot 0,72 \cdot 10^{-3}} \lg \frac{2,508 \cdot 10^{-3} (3,230 - 2,367) \cdot 10^{-3}}{3,23 \cdot 10^{-3} (2,508 - 2,367) \cdot 10^{-3}} = 23,80 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$$

Среднее значение константы скорости: $23,68 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Полученные результаты подтверждают предполагаемый нами второй порядок реакции, так как рассчитанная константа скорости постоянна в пределах неизбежных ошибок опыта.

Изобразим графически зависимость $\frac{1}{C}$ от времени, откладывая эту величину по оси ординат, а время по оси абсцисс. На графике зависимости величины обратной концентрации от времени, наблюдается линейная зависимость, что характерно для реакций второго порядка.

$(a - x) \cdot 10^3$	3,23	2,67	2,277	1,81	1,43	1,113	0,863
$1/(a - x)$	309,60	374,53	439,17	552,49	699,30	898,47	1158,75
t, мин	0	3,65	7,65	15,05	26,00	47,60	90,60



Рис. 3. График зависимости $\frac{1}{C}$ от времени

4. Лабораторная работа №1.

Определение константы скорости и энергии активации

реакции гидролиза этилацетата

Цель работы. 1. Измерить константы скорости гидролиза этилацетата при различных температурах. 2. Рассчитать энергию активации реакции омыления этилацетата. 3. Рассчитать температурный коэффициент этой реакции.

Гидролиз (омыление) этилацетата протекает в соответствии со следующим уравнением:



Скорость этой реакции можно значительно увеличить за счет добавления к раствору соляной кислоты в качестве катализатора. Так как количество воды по сравнению с количеством этилацетата во много раз больше, эту реакцию рассматривают как реакцию, протекающую по уравнению первого порядка. Скорость реакции будет выражаться уравнением (10), а константа скорости после соответствующего математического преобразования - уравнением (11).

По мере течения реакции гидролиза этилацетата количество уксусной кислоты увеличивается и по ее увеличению можно судить о скорости химической реакции. Концентрацию уксусной кислоты удобно определять титрованием смеси раствором едкого натра. Поэтому сущность работы сводится к отбору и титрованию проб смеси через определенные, точно фиксированные промежутки времени. Определяя концентрацию этилацетата в различные моменты времени, можно найти и константу скорости реакции по уравнению (11).

Концентрация этилацетата « a » в момент взятия первой пробы равна увеличению концентрации уксусной кислоты за время от первой до последней пробы, т. е. пропорциональна разности между количеством миллилитров едкого натра, пошедшего на титрование этих проб. Если на титрование первой пробы пошло b_1 мл $NaOH$, а на титрование последней пробы - b_∞ мл $NaOH$, то

$$a = m(b_\infty - b_1),$$

где m — коэффициент пропорциональности. Так же для концентрации этилацетата ($a - x$) ко времени t получим:

$$a - x = m(b_\infty - b_t),$$

где b_t - число миллилитров $NaOH$, пошедшее на титрование пробы, взятой через t мин. после первой пробы.

Подставляя значения a и $(a - x)$ в уравнение (2), находим:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{m(b_\infty - b_1)}{m(b_\infty - b_t)} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{b_\infty - b_1}{b_\infty - b_t} \quad (16)$$

Множитель m в уравнении (16) сокращается. Для определения константы скорости реакции k нет необходимости вычислять значение концентрации этилацетата, а достаточно лишь знать количество $NaOH$ в миллилитрах, пошедшее на титрование проб.

Оборудование и реактивы: термостаты с установленными температурами на 20, 30 и 40 град., три плоскодонные колбочки на 100 мл; шесть конических колбочек на 200 мл; кристаллизатор со льдом; пипетки на 2 мл; пипетка на 5 мл; бюретки на 50 мл; мерные цилиндры на 5 мл. Фенолфталеин; этилацетат; 1/20 н. раствор $NaOH$; 0,2 н. раствор HCl .

Выполнение работы

В чистую сухую колбу (желательно с притертой пробкой) емкостью на 100 мл наливают 50 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты и помещают ее в термостат

($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Чтобы колба не всплывала, ее закрепляют в штативе. Когда раствор примет температуру термостата (через 10—15 мин), к нему приливают 5 мл этилацетата и, перемешав раствор, тотчас отбирают пипеткой 2 мл реакционной смеси; момент приливания этилацетата считают началом реакции. Колбу с оставшейся смесью плотно закрывают пробкой, чтобы эфир во время опыта не испарялся, и не вынимают из термостата в течение всего опыта.

Взятую пробу выливают из пипетки в другую колбу с 40—50 мл холодной воды (с температурой от 0 до 2°C) для торможения реакции омыления этилацетата. Холодная вода должна быть приготовлена заранее. Для этого в колбу Эрленмейера наливают 40—50 мл дистиллированной воды и ставят ее в сосуд со льдом за 15—20 мин до взятия пробы. Затем пробу титруют раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 10—15 сек. Если по каким-либо причинам титрование нельзя провести сразу же после приливания пробы в холодную воду, то колбу с пробой оставляют в сосуде со льдом. По количеству миллилитров раствора NaOH , пошедшего на титрование первой пробы, может быть определена точная концентрация соляной кислоты в растворе (C_t).

Следующие пробы отбирают пипеткой, не вынимая колбы из термостата, примерно через 15, 30, 50, 80 и 120 мин после начала реакции, т. е. после приливания эфира в колбу с соляной кислотой, и титруют, как указано выше. Время вливания проб в холодную воду точно фиксируют и принимают его за время взятия проб, так как можно считать, что реакция в пробе при охлаждении практически останавливается и, следовательно, концентрации вещества, найденные при анализе, будут соответствовать концентрациям их в реакционном сосуде в момент взятия пробы. Так как по мере течения реакции концентрация уксусной кислоты, образующейся при омылении эфира, увеличивается, то при титровании нужно быстро прилить такое количество раствора едкого натра, какое пошло на предыдущее титрование, а затем уже осторожно дотитровывать раствор.

Чтобы определить начальную концентрацию этилацетата, необходимо оттитровать уксусную кислоту в пробе, взятой в конце реакции, когда весь эфир гидролизуется, учитывая, что при большом избытке воды равновесие сильно сдвигается вправо и реакция омыления идет практически до конца. При комнатной температуре реакция практически заканчивается через 24 ч. Следовательно, для взятия последней пробы колбу с реакционной смесью надо вынуть из термостата и на следующий день оттитровать 2 мл раствора.

Однако реакцию омыления этилацетата можно ускорить. Для этого колбу закрывают пробкой с обратным холодильником и нагревают на водяной бане при температуре $70 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин. Нужно следить за тем, чтобы конденсация паров жидкости шла по возможности в нижней части холодильника и эфир не улетучивался из реакционной смеси. После охлаждения раствора проводят титрование 2 мл пробы и определяют C_0 .

Точно так же проводится опыт и при других температурах: 30°C и 40°C . Опыт при температуре $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно начать приблизительно через 30 - 50 мин, а опыт при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ через 80 - 100 мин после начала опыта при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Промежутки времени между отбором отдельных проб нужно уменьшить, так как скорость реакции увеличивается с повышением температуры.

Полученные результаты анализов каждой пробы записывают в таблицу 1:

Таблица 1

Экспериментальные данные процесса гидролиза

№ проб	Время взятия пробы	Время от начала реакции, мин	Объем NaOH, затраченный на титрование, мл	Константа скорости реакции k

Обработка результатов эксперимента

Константы скорости реакции для различных моментов времени вычисляют по формуле:

$$k = 2,303 \frac{1}{t} \lg \frac{C_0}{C_t},$$

где C_0 – начальная концентрация этилацетата; C_t концентрация этилацетата в момент времени t .

Затем находят среднее значение k . Аналогичные вычисления k проделывают для каждого значения температур.

Таблица 2

Результаты экспериментальных данных

Температура опыта	Константа скорости реакции, $k_{\text{сред.}}$	Температурный коэффициент скорости реакции, γ	Энергия активации, $E_{\text{ак}}$
		$\gamma_{\text{сред.}} =$	$E_{\text{сред.}} =$

Среднее значение константы скорости реакции может быть найдено графически. Для этого уравнение (16) запишем следующим образом:

$$\lg (b_{\infty} - b_t) = \lg (b_{\infty} - b_0) - k t / 2,303,$$

Затем изобразите графически зависимость $\lg (b_{\infty} - b_t)$ от времени, откладывая эту величину по оси ординат, а время по оси абсцисс.

Время, мин	0	15	30	50	80	120
$(b_{\infty} - b_t)$						
$\lg (b_{\infty} - b_t)$						

Величина $k / 2,303$ будет равна тангенсу угла наклона прямой, проведенной через полученные таким образом точки, откуда $k = 2,303 \operatorname{tg} \alpha$. Величину $\operatorname{tg} \alpha$ получим из отношения противолежащего катета к прилежащему, исходя из графика зависимости.

Пользуясь средним значением констант скорости реакции при различных температурах, находим температурный коэффициент скорости реакции и энергии активации по формулам (13) и (15). Для каждой величины вычисляют по два значения и затем находят среднее из них.

Содержание отчета

1. Представить краткую теоретическую справку по существу работы. Сравнить константы скорости, полученные при температуре 20, 30 и 40 °С. 2. Отметить изменение k в зависимости от температуры. 3. Рассчитать энергию активации, исходя из констант скорости при 30 – 40 °С. 4. Рассчитать температурный коэффициент в интервалах температур от 20 до 30 и от 30 до 40 °С. 5. Найти среднее значение γ (температурного коэффициента), представить графики изменения концентрации этилацетата во времени и константы скорости от температуры.

5. Лабораторная работа № 2.

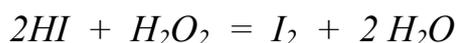
Определение константы скорости и энергии активации

реакции окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода

Цель работы: Определить константу скорости реакции в присутствии молибдата аммония при двух различных температурах; рассчитать энергию активации реакции.

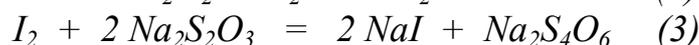
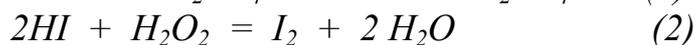
Реакция окисления иодоводородной кислоты в присутствии молибдата аммония относится к гомогенным каталитическим реакциям. Катализаторы не влияют на величину константы химического равновесия, а изменяют лишь скорость реакции, так как снижают энергию активации реакции.

Для ускорения реакции окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода



достаточно ввести 5 – 7 капель раствора молибдата аммония с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л.

В качестве исходного реактива используют смесь растворов иодида натрия (калия) и серной кислоты, к которой при заданной температуре добавляют определенные объемы растворов пероксида водорода и тиосульфата натрия, а затем раствор крахмала в качестве индикатора. При этом протекают следующие процессы:



Расход H_2O_2 определяют по эквивалентному количеству выделившегося иода, который титруют раствором тиосульфата натрия. Реакции (1) и (3) протекают практически мгновенно, поэтому скорость суммарного процесса определяется скоростью более медленной реакции (3).

В процессе титрования иода тиосульфатом натрия вновь образуется NaI , поэтому концентрации NaI и HI можно считать практически постоянными. Следовательно, скорость реакции (3) будет зависеть только от концентрации H_2O_2 . Процесс окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода идет по кинетическому уравнению реакции первого порядка и константа скорости может быть рассчитана по уравнению :

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$$

Оборудование и реактивы: секундомер; колбы вместимостью 200 мл и 50 мл; бюретка вместимостью 25 мл; водяной термостат объемом 1 л; термометр; растворы: NaI (KI) с массовой долей 0,4 %; H_2SO_4 с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л; H_2O_2 и $Na_2S_2O_3$ с молярной концентрацией 0,025 моль/л; крахмала с массовой долей 0,5%, $(NH_4)_2MoO_4$ с молярной концентрацией 1 моль/л – катализатор.

Выполнение работы

В колбу вместимостью 200 мл налейте 100 мл раствора иодида натрия с массовой долей 0,4 % и 5 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л. Во вторую колбу вместимостью 50 мл поместите 15 мл раствора H_2O_2 с молярной концентрацией 0,025 моль/л. Обе колбы поместите в водяной термостат, настроенный на заданную температуру.

Бюретку вместимостью 25 мл заполните раствором $Na_2S_2O_3$ с молярной концентрацией 0,025 моль/л. Через 10 минут, после того как растворы примут заданную температуру, к раствору иодида натрия прилейте раствор пероксида водорода и добавьте из бюретки 1 мл раствора тиосульфата натрия и 5 капель раствора крахмала. Содержимое колбы тщательно перемешайте, включите секундомер и отметьте время появления синего окрашивания (t_0). Быстро добавьте еще 1 мл раствора $Na_2S_2O_3$, раствор перемешайте и снова отметьте момент появления синего окрашивания (t_1). Не выключая секундомера, операцию добавления раствора $Na_2S_2O_3$ по 1 мл повторите 6 раз.

Добавьте в реакционную смесь 5 капель раствора молибдата аммония для быстрого доведения реакции до конца. Выделившийся иод оттитруйте тиосульфатом из той же бюретки до обесцвечивания раствора. Общий объем израсходованного $Na_2S_2O_3$ эквивалентен взятому объему раствору H_2O_2 . Аналогично проводят опыт при другой температуре.

Обработка результатов эксперимента

Результаты измерений заносят в таблицу 3.

Таблица 3.

Экспериментальные и расчетные данные

№ измерения	Время от начала опыта	Объем добавленного раствора $Na_2S_2O_3$ X, мл	$\frac{V(H_2O_2) - V(Na_2S_2O_3)}{V(H_2O_2) - V(Na_2S_2O_3) - X}$	k

Константу скорости реакции вычисляют по формуле:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{V(H_2O_2) - V(Na_2S_2O_3)}{V(H_2O_2) - V(Na_2S_2O_3) - X},$$

где $V(H_2O_2) - V(Na_2S_2O_3)$ - объем раствора H_2O_2 в момент времени t_0 , мл;
 X – объем прореагировавшего раствора H_2O_2 (для времени t_1 $X = V(Na_2S_2O_3)$; для t_2 $X = 2 V(Na_2S_2O_3)$ и т.д.)

Для каждого момента времени вычислите константу скорости реакции. Расхождение в значениях констант не должно превышать $\pm 10\%$. Рассчитайте среднее значение константы ($k_{\text{сред.}}$) и энергию активации реакции ($E_{\text{ак.}}$).

Порядок реакции и среднее значение константы скорости реакции может быть найдено графически. Изобразите графически зависимость $\lg(b_\infty - b_t)$ от времени, откладывая эту величину по оси ординат, а время по оси абсцисс.

Время, мин	t_0	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5
$V(H_2O_2) - V(Na_2S_2O_3) - X$						
$\lg [V(H_2O_2) - V(Na_2S_2O_3) - X]$						

6. Контрольные вопросы и задачи.

1. Приведите примеры гомогенных и гетерогенных химических реакций.
2. Сформулируйте закон действующих масс.
3. Что называется константой скорости реакции, и от каких факторов она зависит?
4. Что называется молекулярностью химической реакции? Что называется порядком химической реакции? Почему молекулярность реакции не всегда совпадает с порядком реакции?
5. От каких факторов зависит скорость химической реакции? Как и почему?
6. Напишите и выведите уравнения для вычисления константы скорости первого и второго порядка.

7. Как изменяется концентрация продукта реакции со временем, если реакция имеет нулевой порядок?
8. Какая из одностадийных реакций заканчивается быстрее при одинаковых исходных концентрациях и одинаковых константах скорости: первого или второго порядка?
9. Почему с повышением температуры, как правило, скорость химической реакции увеличивается?
10. Время полупревращения веществ в реакции первого порядка при 323 К составляет 100 мин, а при 353 К – 15 мин. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции.
11. Что называется энергией активации химической реакции?
12. Константа скорости реакции при 298 и 323 К соответственно равна 0,0093 и 0,0806 мин⁻¹. Определите энергию активации реакции.
13. Определите энергию активации, для которой при повышении температуры от 295 до 305 К скорость реакции удваивается.
14. Имеет ли размерность и какую константа скорости реакции?
15. Скорость реакции второго порядка равна, $4,5 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) при концентрации одного реагента $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и другого $2,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Рассчитайте константу скорости в см³/(моль·с).
16. При 583 К газ арсин AsH₃ разлагается с образованием твердого мышьяка и газообразного водорода. Во время реакции при постоянных объеме и температуре общее давление в системе изменяется следующим образом:

t, час,.....	0	5,6	6,5	8,0
P, Па · 10 ⁻³	97,75	107,41	109,05	111,35

 Покажите, что реакция разложения AsH₃ является реакцией первого порядка, и вычислите константу скорости этой реакции.
17. Константа скорости реакции омыления уксусноэтилового эфира щелочью при 283 К равна 2,38 л · мин⁻¹ · моль⁻¹. рассчитайте время половинного разложения эфира, если 1 л 0,05 н. раствора эфира смешать с 1 л 0,1 н. раствора щелочи. Реакция омыления эфира подчиняется кинетическому уравнению 2-го порядка.
18. Реакция разложения аммиака на горячей вольфрамовой проволоке протекает при 1129 К по уравнению $2 \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$. За скоростью реакции следили по повышению общего давления $\Delta P = P_t - P_0$. С течением времени давление в системе при постоянном объеме и температуре повышалось следующим образом:

t, с.	100	200	400	600	800
ΔP, Па · 10 ⁻²	14,66	29,33	59,70	89,60	117,21

 Начальное давление в системе в системе равнялось $266,6 \cdot 10^2$ Па. Определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости.

Список литературы

1. С.А. Балезин, Г.С. Парфенов. Основы физической и коллоидной химии. М., Просвещение, 1964 , Гл. X.
2. В.А. Киреев. Краткий курс физической химии. М., Химия, 1975.- С. 626 - 680.
3. Д.П. Добычин и др. Физическая и коллоидная химия. М.: Просвещение, 1988. – 463 с.
4. В.Т. Письменко. Элементы химической термодинамики и кинетики: Учеб.пособ. для студентов начальных курсов нехимических специальностей вузов. –Ульяновск: УлГТУ,1996.-132 с.
5. М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. Общая и неорганическая химия.-М.: Химия,1981.- 631 с.