

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова**  
**Химический факультет**



*А.В. Леванов, М.В. Жирякова, Л.А. Тифлова,  
Г.М. Русакова, Е.В. Скокан*

**Задачи практикума по физической химии**  
***Определение кинетических характеристик***  
***реакции гидролиза сложного эфира***  
***в щелочной среде***  
***кондуктометрическим методом***

**МОСКВА 2020**

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова**  
**Химический факультет**

*А.В. Леванов, М.В. Жирякова, Л.А. Тифлова,  
Г.М. Русакова, Е.В. Скокан*

**Задачи практикума по физической химии**  
***Определение кинетических характеристик***  
***реакции гидролиза сложного эфира***  
***в щелочной среде***  
***кондуктометрическим методом***

Методическая разработка для студентов,  
выполняющих лабораторные работы в практикуме по физической химии

*Издание второе, исправленное и дополненное*

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии

**МОСКВА 2020**

## СОДЕРЖАНИЕ

I. Теоретическое введение .....	4
I-1. Основные понятия химической кинетики .....	4
I-2. Основные понятия кондуктометрии .....	10
I-3. Кинетика гидролиза сложного эфира в щелочной среде .....	12
I-4. Использование кондуктометрического метода для изучения кинетики реакции щелочного гидролиза сложного эфира .....	13
II. Экспериментальная часть .....	15
II-1. Лабораторная установка РМС-5 «Кондуктометрия» .....	15
II-2. Порядок проведения опыта .....	18
II-3. Обработка результатов эксперимента .....	20
Приложение. Статистическая обработка экспериментальных данных .....	23
Литература .....	28

# I. Теоретическое введение

## I-1. Основные понятия химической кинетики

Химическая кинетика изучает скорости и механизмы химических реакций и влияние на их протекание различных факторов (температура, концентрации веществ и др.)

Элементарными (простыми) называют химические реакции, протекающие в одну стадию (без промежуточных веществ). *Механизмом (кинетической схемой)* сложной химической реакции называется совокупность элементарных стадий, через которые она протекает.

В ходе химической реакции концентрации её участников изменяются. *Кинетической кривой* называется зависимость концентрации какого-либо участника реакции от времени. Исходные вещества (реагенты) расходуются, и их концентрации уменьшаются; продукты образуются, их концентрации растут. Если реакция является сложной, то образуются промежуточные вещества, концентрации которых могут сначала возрастать, а затем уменьшаться до нуля.

Пусть в гомогенной системе объёмом  $V$  проходит химическая реакция, и за время  $dt$  количество  $i$ -го участника реакции изменяется вследствие химического превращения на величину  $dn_i$ . Если стехиометрическое уравнение реакции неизвестно, то скорость  $r_i$  по веществу  $i$  определяют как изменение количества этого вещества во времени в единице объёма реакционной системы, взятое со знаком «+», если вещество образуется в ходе химической реакции, или со знаком «-», если оно расходуеться:

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}.$$

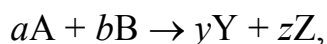
Если объём  $V$  реакционной системы постоянен, то его можно внести под знак дифференциала. Тогда скорость химической реакции по веществу  $i$  будет равна производной концентрации<sup>1</sup> по времени:

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \pm \frac{d(n_i/V)}{dt} = \pm \frac{dC_i}{dt}.$$

---

<sup>1</sup> Концентрация вещества А, измеряемая в моль·л<sup>-1</sup> (М), обозначается как  $C_A$  или [А].

Если стехиометрическое уравнение реакции известно, например,



то *скорость химической реакции* можно определить по любому из её участников:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{y} \frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{z} \frac{d[Z]}{dt}.$$

В химической кинетике очень важно знать, как скорость реакции зависит от концентраций реагирующих веществ. Для элементарных реакций ответ на этот вопрос даёт *кинетический закон действующих масс (основной постулат химической кинетики)*: скорость элементарной химической реакции при данной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам. Например, для элементарной реакции  $aA + bB \rightarrow$  продукты,

$$r = k[A]^a[B]^b.$$

Коэффициент пропорциональности  $k$  называется *истинной константой скорости* химической реакции и не зависит от концентраций участников реакции. Сумма показателей степени  $a + b$  называется *молекулярностью* реакции, которая по физическому смыслу представляет собой число частиц, взаимодействующих в элементарном акте. Молекулярность реакции может быть равна 1, 2 или 3. Значений, больших чем 3, молекулярность принимать не может, поскольку вероятность одновременного соударения более чем трёх частиц ничтожно мала.

В отличие от элементарных реакций, для которых уравнения, связывающие скорость реакции с концентрациями компонентов реакционной смеси, всегда имеют степенную форму, в случае сложных реакций зависимость скорости реакции от концентраций описывается более сложными соотношениями. Они могут быть дробно-линейными, полиномиальными или какими-либо иными, но вовсе не обязательно степенными. Однако в некоторых случаях при первичном анализе экспериментальных кинетических данных в качестве эмпирической закономерности может использоваться степенное уравнение вида  $r = k \prod C_i^{m_i}$ , где  $k$  – эффективная константа скорости (которая может зависеть от концентраций участников сложной реакции),  $C_i$  – концентрации исходных веществ, а иногда и продуктов,  $m_i$  – некоторые коэффициенты, называемые *порядками по веществу  $i$* . Сумма этих

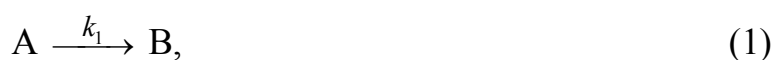
коэффициентов называется общим *порядком реакции*. Порядок реакции может принимать любые значения, в том числе дробные, отрицательные, нулевые. Для элементарных реакций значения молекулярности и суммарного порядка совпадают.

При описании сложных реакций, кроме основного постулата, используются принцип независимости протекания химических реакций и постулат о лимитирующей стадии. Согласно *принципу независимости химических реакций*, если в системе имеет место несколько элементарных стадий сложной реакции, то каждая из них протекает по таким же кинетическим законам и с той же скоростью, как и в отсутствие других реакций. Этот принцип не распространяется на сопряжённые реакции. В соответствии с *постулатом о лимитирующей стадии* общая скорость последовательной реакции определяется скоростью наиболее медленной элементарной стадии, которая является лимитирующей. Выделение лимитирующей стадии позволяет во многих случаях объяснить наблюдаемый в эксперименте порядок сложной реакции.

В большинстве случаев системы дифференциальных уравнений химической кинетики, описывающие сложные химические реакции, невозможно решить аналитически. Однако их можно исследовать с помощью весьма эффективного приближённого метода.

Метод анализа кинетических схем сложных химических реакций, предполагающий условия приближённого равенства скоростей образования и расходования промежуточных веществ, называется *методом квазистационарных концентраций*. Его можно использовать, если в ходе реакции образуются промежуточные вещества, обладающие высокой химической активностью.

Рассмотрим условия применимости метода квазистационарных концентраций на примере последовательной реакции первого порядка  $A \rightarrow B \rightarrow P$  в закрытой системе, для которой можно получить аналитическое решение. Фактически в системе протекают две элементарные химические реакции с константами скорости  $k_1$  и  $k_2$  соответственно:



Дифференциальные уравнения химической кинетики для концентраций веществ А, В и Р имеют вид:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A], \quad (3)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B], \quad (4)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[B]. \quad (5)$$

Решение системы уравнений (3)–(5) при начальных условиях  $[A]_0 = a$ ,  $[B]_0 = 0$ ,  $[P]_0 = 0$  определяется выражениями

$$[A] = a \cdot \exp(-k_1 t), \quad (6)$$

$$[B] = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \cdot \{\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\}, \quad (7)$$

$$[P] = a \cdot \left\{ 1 + \frac{k_1 \cdot \exp(-k_2 t) - k_2 \cdot \exp(-k_1 t)}{k_2 - k_1} \right\}.$$

Рассмотрим выражение для концентрации промежуточного вещества В, которое получается в случае, когда константа скорости  $k_2$  реакции (2) больше константы  $k_1$  реакции (1). Отметим, что реакция (2) – это единственный возможный путь превращения вещества В в рамках рассматриваемой кинетической схемы; большое значение константы  $k_2$  означает высокую химическую активность В. Если  $k_2 > k_1$ , то начиная с некоторого момента времени будет выполняться неравенство  $\exp(-k_1 t) \gg \exp(-k_2 t)$ . Поэтому в выражении (7) можно пренебречь слагаемым  $\exp(-k_2 t)$  по сравнению с  $\exp(-k_1 t)$ . Тогда концентрация вещества В равна

$$[B] = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \cdot \{\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\} \approx \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \cdot \exp(-k_1 t).$$

Учитывая, что согласно (6)  $[A] = a \cdot \exp(-k_1 t)$ , имеем

$$[B] = \frac{k_1 [A]}{k_2 - k_1}. \quad (8)$$

Если  $k_2 \gg k_1$ , то в знаменателе (8) можно пренебречь  $k_1$  по сравнению с  $k_2$ . Получим

$$[B] = \frac{k_1}{k_2} [A]. \quad (9)$$

Теперь выясним, как можно получить приближённое выражение для концентрации промежуточного вещества В методом квазистационарных концентраций. Условие высокой химической активности означает, что  $k_2 \gg k_1$ . Тогда, как только вещество В образуется в реакции (1), оно сразу же вступает в реакцию (2) и расходуется. При этом скорость расходования  $r_{\text{расх}} = k_2[\text{В}]$  равна скорости образования  $r_{\text{обр}} = k_1[\text{А}]$ :

$$k_2[\text{В}] = k_1[\text{А}]. \quad (10)$$

Таким образом, скорость реакции по веществу В практически равна 0, а концентрация В почти не зависит от времени, т.е. является квазистационарной:

$$\frac{d[\text{В}]}{dt} = k_1[\text{А}] - k_2[\text{В}] \approx 0. \text{ Поэтому получаем, что}$$

$$[\text{В}] = \frac{k_1}{k_2}[\text{А}]. \quad (11)$$

Выражение (9), полученное путём анализа точного решения, совпадает с приближённым выражением (11), полученным методом квазистационарных концентраций. Строго говоря, квазистационарный режим устанавливается по прошествии некоторого времени после начала протекания реакции, однако, если  $k_2$  существенно превышает  $k_1$ , можно считать, что это происходит практически мгновенно.

Таким образом, преимуществом метода квазистационарных концентраций является то, что концентрацию промежуточного вещества можно выразить через концентрации исходных веществ (и продуктов) без решения дифференциальных уравнений.

Важнейшим фактором, от которого зависит скорость химической реакции, является температура. Скорости подавляющего большинства реакций с повышением температуры увеличиваются. Для описания температурной зависимости константы скорости наиболее широкое применение находит *уравнение Аррениуса*, которое в дифференциальной форме может быть записано в виде:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}, \quad (12)$$



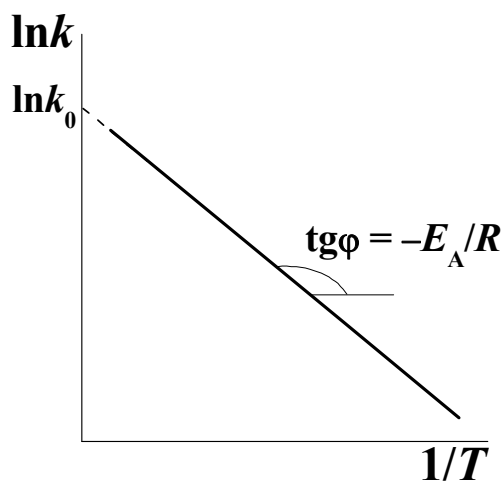
где  $E_A$  – энергия активации ( $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ),  $R = 8.314 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура (К). Согласно Аррениусу, энергией активации  $E_A$  называется избыток энергии (по сравнению со средней величиной), которым должны обладать реагирующие частицы, чтобы они могли вступить в химическую реакцию.

Интегрирование уравнения (12) при условии, что энергия активации не зависит от температуры (в выбранном температурном интервале), приводит к выражению

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}, \quad (13)$$

где  $k_0$  – не зависящий от температуры предэкспоненциальный множитель (его размерность совпадает с размерностью константы скорости).

Для определения энергии активации и предэкспоненциального множителя из экспериментальных данных строят линейный график в координатах  $\ln k - 1/T$  (рис. 1), тангенс угла наклона которого равен  $-\frac{E_A}{R}$ , а отрезок, отсекаемый прямой линией на оси ординат, даёт значение  $\ln k_0$ .



**Рис. 1.** Определение энергии активации и предэкспоненциального множителя по зависимости константы скорости реакции от температуры

## I-2. Основные понятия кондуктометрии

Электропроводность растворов электролитов обусловлена направленным перемещением ионов под действием электрического поля. Электрическое сопротивление  $R$  любого проводника, в том числе и раствора электролита, можно представить в виде

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{S}, \quad (14)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление,  $l$  – длина,  $S$  – поперечное сечение проводника, величина обратная удельному сопротивлению  $\kappa$  – удельная электропроводность. *Удельной электропроводностью* раствора электролита называется электропроводность слоя электролита, находящегося между двумя противоположными гранями куба длиной 1 м (в СИ). Из соотношения (14) следует, что

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}. \quad (15)$$

Сопротивление раствора зависит, помимо прочих факторов, от геометрии измерительной ячейки, размера электродов и расстояния между ними. Удельная электропроводность от этих факторов не зависит, а определяется природой и концентрацией электролита, а также вязкостью и температурой раствора.

Сопротивление растворов электролитов определяют, помещая раствор в специальный сосуд с электродами – ячейку для измерения электропроводности. Для расчёта удельной электропроводности  $\kappa$  по измеренному сопротивлению  $R$  надо знать величину  $K_{\text{яч}} = \frac{l}{S}$ , которая называется *постоянной ячейки*. Постоянную ячейки любой формы можно определить, измерив в ней сопротивление раствора с известной удельной электропроводностью. Обычно для этой цели используют водные растворы KCl.

Поскольку удельная электропроводность сильно зависит от концентрации раствора, для исследования поведения ионов в растворе удобнее использовать эквивалентную электропроводность  $\lambda$ . *Эквивалентной электропроводностью* называется электропроводность объёма раствора электролита, содержащего 1 г-экв

растворённого вещества и помещённого между двумя параллельными электродами одинаковой формы и площади, расстояние между которыми равно 1 м.

Удельная и эквивалентная электропроводности электролита  $M_{v_+}^{z_+} A_{v_-}^{z_-}$  связаны соотношением

$$\lambda = \frac{\kappa}{z_+ v_+ C} = \frac{\kappa}{|z_-| v_- C},$$

где  $C$  – концентрация электролита, моль·м<sup>-3</sup>,  $v_+$  и  $v_-$  – стехиометрические числа катионов и анионов,  $z_+$  и  $z_-$  – их зарядовые числа.

Единица измерения электропроводности – Сименс, См = Ом<sup>-1</sup>. Удельная электропроводность измеряется в См·м<sup>-1</sup> (СИ) или См·см<sup>-1</sup> (СГС), эквивалентная электропроводность – соответственно в См·м<sup>2</sup>·г-экв<sup>-1</sup> или См·см<sup>2</sup>·г-экв<sup>-1</sup>.

Ионы  $M^{z_+}$  и  $A^{z_-}$ , составляющие электролит, характеризуются в растворе *ионными эквивалентными электропроводностями (подвижностями)* ионов  $\lambda_+$  и  $\lambda_-$ . Они выражаются в тех же единицах, что и эквивалентная электропроводность раствора электролита, и связаны с ней выражениями

$$\text{для сильного электролита } \lambda = \lambda_+ + \lambda_-,$$

$$\text{для слабого электролита } \lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-),$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации. При бесконечном разведении, когда  $\alpha \rightarrow 1$ , оба выражения приходят к виду (закон Кольрауша)

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0,$$

где  $\lambda^0$  – предельная эквивалентная электропроводность (при бесконечном разведении раствора),  $\lambda_+^0$  и  $\lambda_-^0$  – предельные электропроводности (предельные подвижности) ионов соответственно.

Удельная электропроводность  $\kappa$  сильного электролита  $M_{v_+}^{z_+} A_{v_-}^{z_-}$  и электропроводности  $\lambda_+$  и  $\lambda_-$  составляющих его ионов связаны соотношением

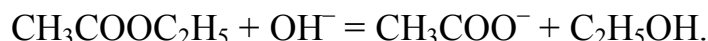
$$\kappa = z_+ \lambda_+ C_+ + |z_-| \lambda_- C_-,$$

где  $C_+$  и  $C_-$  – соответственно концентрации ионов  $M^{z_+}$  и  $A^{z_-}$  в растворе. Если раствор содержит несколько солей – сильных электролитов, его суммарная удельная электропроводность  $\kappa$ , См·см<sup>-1</sup>, определяется выражением

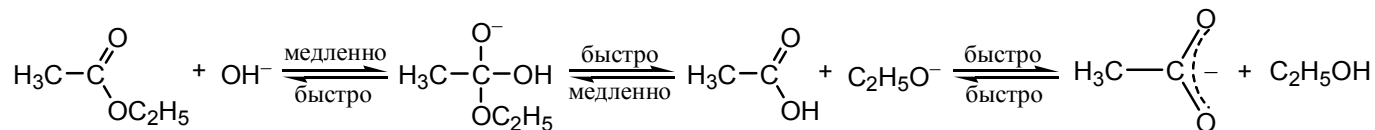
$$\kappa = \sum |z_i| \lambda_i C_i. \quad (16)$$

### I-3. Кинетика гидролиза сложного эфира в щелочной среде

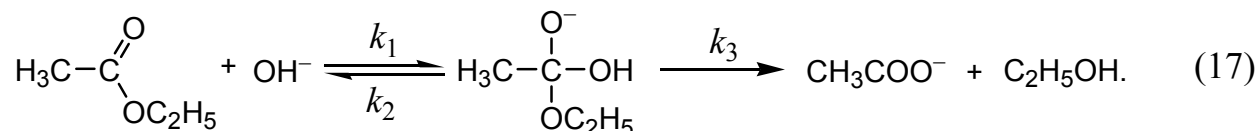
Гидролиз сложного эфира этилацетата в щелочной среде является практически необратимым и описывается уравнением:



Механизм реакции представляет собой совокупность следующих стадий:



Лимитирующей стадией является образование тетраэдрического интермедиата  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$  (ТИ). Равновесие на последней стадии устанавливается очень быстро и смещено в сторону продуктов. Упрощённый механизм, включающий только кинетически значимые стадии, имеет вид:



Тетраэдрический интермедиат ТИ является весьма неустойчивым, имеет малое время жизни и быстро разлагается. Применяя квазистационарное приближение

$$\frac{d[\text{ТИ}]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{OH}^-] - k_2[\text{ТИ}] - k_3[\text{ТИ}] = 0,$$

$$[\text{ТИ}] = \frac{k_1[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{OH}^-]}{k_2 + k_3},$$

получаем выражение для скорости реакции щелочного гидролиза:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_3[\text{ТИ}] = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{OH}^-], \quad (18)$$

где  $x$  – концентрация продукта реакции (спирта или карбоксилат-иона),  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  – константы скорости стадий механизма (17).

Согласно выражению (18) реакция щелочного гидролиза этилацетата имеет суммарный второй порядок: первый по сложному эфиру и первый по  $\text{OH}^-$ . Этот вывод согласуется с результатами экспериментальных исследований. Наблюдаемая (эффективная) константа скорости реакции  $k$  определяется соотношением

$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}.$$

Обозначим исходные концентрации  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  и  $\text{OH}^-$  соответственно  $a$  и  $b$ . Продукты реакции в начальный момент времени отсутствуют. С использованием величины  $x$  текущие концентрации участников реакции можно выразить следующим образом:

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = a - x, [\text{OH}^-] = b - x, [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x, [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = x \quad (19)$$

и записать кинетическое уравнение (18) в виде

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x). \quad (20)$$

Если  $a \neq b$ , то решение дифференциального уравнения (20) при начальном условии  $x_{t=0} = 0$  имеет вид

$$\frac{1}{b-a} \cdot \ln \frac{b-x}{a-x} = \frac{1}{b-a} \cdot \ln \frac{b}{a} + kt$$

или

$$x = \frac{e^{(b-a)kt} - 1}{\frac{1}{a}e^{(b-a)kt} - \frac{1}{b}}.$$

В координатах  $\frac{1}{b-a} \cdot \ln \frac{b-x}{a-x} = f(t)$  кинетическая кривая представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен эффективной константе скорости реакции  $k$ .

#### **I-4. Использование кондуктометрического метода для изучения кинетики реакции щелочного гидролиза сложного эфира**

Если в ходе реакции происходит образование или расходование электролита, то за ходом такой реакции можно следить по изменению электропроводности реакционного раствора. Рассмотрим, как с помощью измерения электропроводности можно получить кинетические кривые участников реакции гидролиза сложного эфира (этилацетата) в щелочной среде (в водном растворе гидроксида натрия).

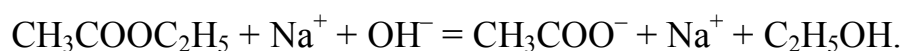
Согласно (16) удельная электропроводность  $\kappa$  раствора равна сумме вкладов отдельных ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ :

$$\kappa = [\text{Na}^+] \cdot \lambda_{\text{Na}^+} + [\text{OH}^-] \cdot \lambda_{\text{OH}^-} + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}, \quad (21)$$

где  $\lambda_{\text{Na}^+}$ ,  $\lambda_{\text{OH}^-}$ ,  $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$  – эквивалентные электропроводности (подвижности)

ионов. Если суммарная концентрация ионов невелика, то можно считать, что подвижности ионов  $\lambda_i$  постоянны и равны их предельным подвижностям в бесконечно разбавленном растворе  $\lambda_i^0$ . Тогда изменение удельной электропроводности  $\kappa$  обусловлено лишь изменением концентраций ионов в ходе реакции.

Запишем стехиометрическое уравнение реакции с учётом всех ионов, присутствующих в реакционном растворе:



При использовании введённых ранее обозначений (см. (19)) концентрации ионов равны

$$[\text{Na}^+] = b, [\text{OH}^-] = b - x, [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x.$$

Подставляя эти выражения концентраций в соотношение (21), получим выражение для текущей удельной электропроводности раствора

$$\begin{aligned} \kappa &= b \cdot \lambda_{\text{Na}^+} + (b - x) \cdot \lambda_{\text{OH}^-} + x \cdot \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \\ &= b \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) + x \cdot (\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - \lambda_{\text{OH}^-}). \end{aligned} \quad (22)$$

Запишем выражения для удельных электропроводностей раствора в начальный момент времени  $\kappa_0$ , когда в растворе присутствуют только исходные вещества  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  и  $\text{NaOH}$  (причём этилацетат берётся в избытке), и по завершении реакции  $\kappa_\infty$ , когда в растворе содержится непрореагировавший этилацетат и продукты  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ :

$$\kappa_0 = b \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}), \quad (23)$$

$$\kappa_\infty = b \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}).$$

Разность электропроводностей  $\kappa_\infty$  и  $\kappa_0$  равна

$$\kappa_\infty - \kappa_0 = b \cdot (\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - \lambda_{\text{OH}^-}). \quad (24)$$

Подставляя соотношения (23) и (24) в выражение (22), имеем

$$\kappa = \kappa_0 + \frac{x}{b} \cdot (\kappa_\infty - \kappa_0),$$

откуда для величины  $x$  получаем выражение

$$x = b \cdot \frac{\kappa - \kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa_0}. \quad (25)$$

Таким образом, измеряя удельную электропроводность раствора в течение всего времени реакции, можно определить величину  $x$  и с помощью соотношений (19) найти концентрации всех участников реакции в любой момент времени.

## II. Экспериментальная часть

**Цель работы** – путём измерения электропроводности раствора определить константу скорости реакции гидролиза сложного эфира в щелочной среде при трёх различных температурах и рассчитать энергию активации реакции.

Задача выполняется на лабораторной установке РМС-5 «Кондуктометрия» с использованием термостатирующего устройства.

### II-1. Лабораторная установка РМС-5 «Кондуктометрия»

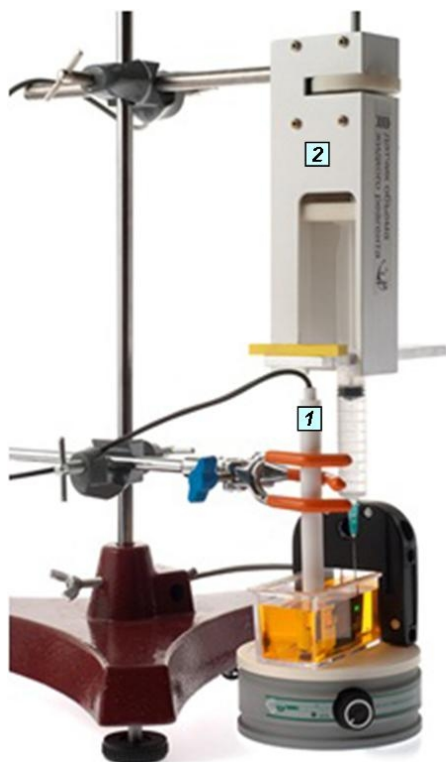
Экспериментальная задача, описанная в настоящем пособии, выполняется на лабораторной установке РМС-5 «Кондуктометрия»<sup>2</sup> (рис. 2), которая предназначена для определения электропроводности растворов различных электролитов. Она состоит из следующих основных блоков: датчика электропроводности **1** и датчика объёма жидкого реагента **2**. Через USB-порты датчики подключаются к компьютеру.

Модуль для кондуктометрического титрования (рис. 3) состоит из штатива **1**, к которому с помощью лапки, закреплённой в муфте **2**, присоединён датчик объёма жидкого реагента **4** со шприцем **5**. В лапке **3** закреплён датчик электропроводности **6**. Он погружён в химический стакан (кювету) **7** с раствором, который установлен на магнитной мешалке **8**.

**Датчик объёма жидкого реагента** предназначен для измерения объёма титранта, выпущенного из шприца. В настоящей работе этот датчик не используется.

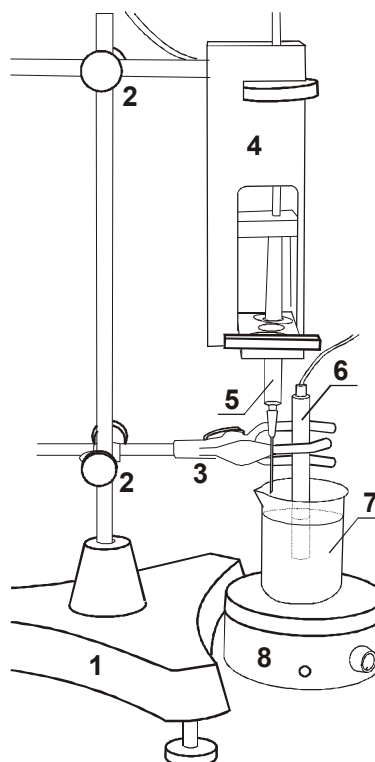
---

<sup>2</sup> Модифицированная лабораторная установка РМС-5, как и программное обеспечение к ней «Химия–Практикум», разработана компанией «Научные развлечения» (г. Москва).



**Рис. 2.** Лабораторная установка РМС-5  
«Кондуктометрия»

- 1 – Датчик электропроводности
- 2 – Датчик объёма жидкого реагента



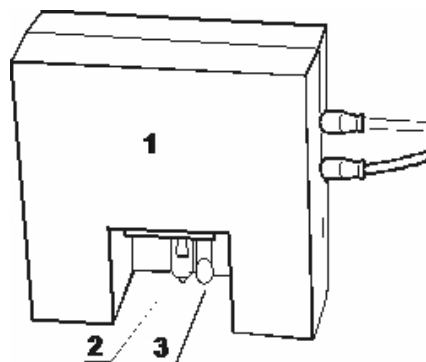
**Рис. 3.** Модуль для кондуктометрического титрования

- 1 – Штатив
- 2 – Муфта
- 3 – Лапка
- 4 – Датчик объёма жидкого реагента
- 5 – Шприц
- 6 – Датчик электропроводности
- 7 – Химический стакан
- 8 – Магнитная мешалка



**Рис. 4.** Датчик электропроводности

- 1 – Щуп
- 2 – Электроды
- 3 – Блок согласования сигнала



**Рис. 5.** Термостатирующее устройство

- 1 – Корпус
- 2 – Нагреватель
- 3 – Термочувствительный элемент



**Датчик электропроводности** предназначен для определения электропроводности чистых жидкостей и растворов. Он состоит (рис. 4) из щупа **1**, на конце которого находятся два электрода **2**. На них с блока согласования сигнала **3** подаётся высокочастотное переменное напряжение (для подавления электродных процессов). Датчик измеряет падение напряжения, возникающее между электродами, которое обратно пропорционально электропроводности. Блок согласования сигнала **3** через USB-порт подключается к компьютеру. Переключение диапазонов измерения ( $0 \div 2$  мСм·см<sup>-1</sup> или  $1 \div 10$  мСм·см<sup>-1</sup>) производится в окне программы «Химия–Практикум». Чувствительность датчика составляет  $0.005$  мСм·см<sup>-1</sup>, погрешность измерения не превышает  $\pm 3\%$ .

Задачи по определению энергии активации выполняются с использованием термостатирующего устройства. **Термостатирующее устройство** (рис. 5) предназначено для нагрева раствора и поддержания его постоянной температуры во время проведения эксперимента. Оно состоит из корпуса **1**, который надевается на кювету, нагревателя **2** и датчика температуры с полупроводниковым чувствительным элементом **3**. Нагреватель представляет собой галогенную лампу мощностью 35 Вт и напряжением питания 12 В. Термостатирующее устройство управляется компьютером, к которому термостат подключается через USB-порт. Термостат подключён к блоку питания, с помощью которого осуществляется его питание от электросети.

Перед началом работы блок питания включают в розетку, надевают термостат на кювету, опустив нагреватель и термочувствительный элемент в раствор, и включают перемешивание раствора.

Точность поддержания температуры с помощью термостата составляет  $0.2^\circ\text{C}$ . Рабочий температурный интервал – от комнатной температуры до  $60^\circ\text{C}$ . Время нагревания от  $20$  до  $60^\circ\text{C}$  составляет не более 12 минут.

В тех программных сценариях, где используется термостат, при настройке оборудования следует указывать пределы работы термостата. Нагреватель включается, если температура раствора меньше нижнего предела, и отключается, если больше верхнего. Поэтому при использовании термостата для термостатирования

системы следует указывать точную температуру, а для плавного нагревания или охлаждения системы задаётся широкий диапазон температур.

**Меры предосторожности при работе с термостатом.** Запрещено включать термостатирующее устройство, если нагревательный или чувствительный элементы не погружены в жидкость. Запрещено использовать устройство для нагревания легкокипящих и горючих жидкостей. При использовании устройства раствор следует перемешивать. При длительном нагревании раствора необходимо следить, чтобы он не испарялся.



## II-2. Порядок проведения опыта


В мерной колбе на 100 мл приготовьте водный раствор NaOH с концентрацией  $5 \cdot 10^{-3}$  М. Поместите кювету на магнитную мешалку. Вылейте содержимое колбы в кювету. Запустите процесс перемешивания.

Эксперимент проводится с одинаковыми концентрациями реагентов, но при трёх разных температурах: комнатной, 30 и 40°C.



**Проведение эксперимента при комнатной температуре.** Подключите датчик электропроводности и термостатирующее устройство к компьютеру. Блок питания термостата включите в сеть. Погрузите в раствор щуп 1 датчика электропроводности так, чтобы электроды 2 были полностью покрыты раствором. Щуп должен отстоять от стенок кюветы не менее чем на 2 см, чтобы не увеличить кажущееся сопротивление раствора.


Запустите программу «Химия–Практикум». Программа автоматически обнаружит датчики, и на экране появятся два шаблона графиков. В командной строке шаблона графика *электропроводности* ( $\kappa$  от  $t$ ) выберите нужный диапазон измерений: 0÷2 мСм/см и задайте следующие параметры по осям координат:

- возле экранной кнопки  («Пределы измерений по оси X») нажмите кнопку со стрелочкой вправо  для того, чтобы график полностью размещался на экране (независимо от времени эксперимента);

- нажмите экранную кнопку  («Пределы измерений по оси Y») и задайте по оси ординат интервал удельной электропроводности от 0 до 10.

Так как в первом опыте термостатирующее устройство не используется, задайте на шаблоне графика *температуры* « $T = 0$ ».

С помощью пипетки отберите 0.6 мл чистого этилацетата и **быстро** добавьте его к раствору NaOH в кювете. **Внимание!** При добавлении этилацетата в кювету не погружайте кончик пипетки в раствор, чтобы не загрязнять её щелочью, – этой же пипеткой будут отбираться следующие пробы этилацетата. Добавлять этилацетат из пипетки следует в место вращения якоря мешалки, чтобы перемешивания раствора происходило быстро и капли этилацетата не попадали на стенки кюветы, что приводит к их помутнению. Одновременно с добавлением этилацетата в строке окна измерений нажмите кнопку  («Запустить измерение для выбранных датчиков»). Когда значение электропроводности перестанет изменяться (на это может понадобиться 8-15 минут), остановите опыт нажатием кнопки «Остановить измерение»  (активируется и становится красной при запуске измерений).



Для сохранения данных в общей командной строке программы нажмите кнопку  («Экспорт данных во внешний файл»), задайте название файла и путь его сохранения.



Вылейте содержимое кюветы, промойте кювету с якорем магнитной мешалки водой, сполосните дистиллированной водой и промокните фильтровальной бумагой.


**Проведение эксперимента с использованием термостатирующего устройства.** Для проведения экспериментов при температурах 30 и 40°C дополнительно наденьте на кювету термостатирующее устройство (сверху вниз у заднего торца кюветы).

В программе «Химия–Практикум» задайте следующие параметры:

- для датчика *электропроводности* такие же, как в первом опыте;
- на шаблоне графика *термостата* выберите «Точно», в появившемся окне « $T = 0$ » задайте нужную температуру.

Для включения термостата нажмите кнопку  («Запустить измерение для выбранных датчиков»). При этом включается лампочка термостата, и раствор в кювете нагревается. В строке под графиком отражается текущая температура. Дождитесь, когда установится заданная температура и лампа термостатирующего устройства погаснет. Нажмите кнопку  «Остановить измерение» (активируется и становится красной при запуске измерений).

Быстро вылейте в кювету 0.6 мл чистого этилацетата, одновременно нажав кнопку запуска измерений . Когда значение электропроводности перестанет изменяться, остановите опыт нажатием кнопки .

Для сохранения данных нажмите кнопку .

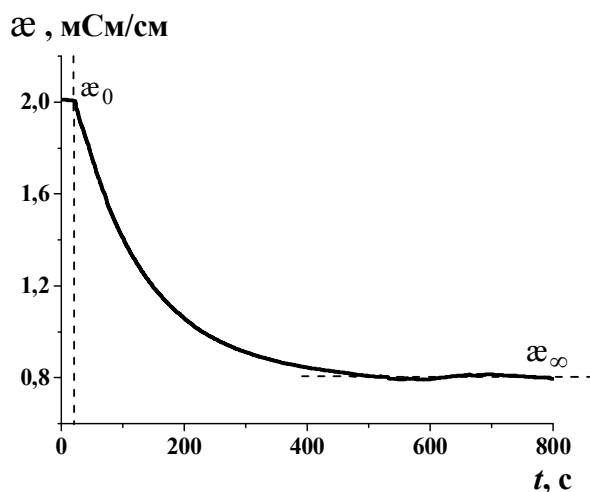
### II-3. Обработка результатов эксперимента

Импортируйте в таблицу программы «Excel» (или любой другой программы, с помощью которой Вы будете обрабатывать результаты эксперимента) данные по зависимости электропроводности раствора от времени протекания реакции при комнатной температуре: в первой колонке появится время в секундах, во второй – удельная электропроводность раствора в  $\text{мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ , в третьей – температура раствора в  $^{\circ}\text{C}$ .

Постройте график зависимости  $\kappa$  от  $t$ . Время начала реакции отсчитывают от момента прибавления этилацетата. Ему соответствует резкий излом на графике зависимости электропроводности от времени (рис. 6). По построенной зависимости определите значения электропроводности в момент начала ( $\kappa_0$ ) и по окончании ( $\kappa_{\infty}$ ) реакции. Распечатайте график. Рассчитайте концентрацию продукта реакции  $x$  в каждой точке кинетической кривой по формуле (25).

Рассчитайте начальную концентрацию этилацетата  $a$ , зная, что его плотность равна  $0.899 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ; запишите полученное значение  $a$  в табл. 1. После чего

рассчитайте величину  $\frac{1}{b-a} \cdot \ln \frac{b-x}{a-x}$  (в  $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}$ ).



**Рис. 6.** Зависимость удельной электропроводности от времени протекания реакции гидролиза этилацетата в щелочной среде

**Таблица 1.** Константы скорости и энергия активации реакции гидролиза этилацетата в щелочной среде

$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_0 = a = \dots \text{ M}$ ,  $[\text{NaOH}]_0 = b = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

№	$T, ^\circ\text{C}$	Экспериментальные данные			Литературные данные		
		$k, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	$k_0, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	$E_A, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$k_0, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	$E_A, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$k, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
1							
2							
3							

Постройте график зависимости  $\frac{1}{b-a} \cdot \ln \frac{b-x}{a-x}$  от  $t$ . Выберите начальный

линейный участок графика и определите тангенс его угла наклона, который является константой скорости исследуемой реакции при данной температуре. Запишите его в табл. 1. Распечатайте график.

Аналогичным образом обработайте результаты двух других опытов, проведённых при температурах 30 и 40°C. Точное значение температуры опыта содержится в четвёртой колонке исходной таблицы экспериментальных данных.

Чтобы определить энергию активации и предэкспоненту по уравнению Аррениуса, постройте график зависимости  $\ln k$  от  $1/T$  (см. рис. 1) и проведите обработку

данных в виде линейной аппроксимации  $\ln k = A + \frac{B}{T}$ . Найдите из коэффициента  $B$

энергию активации реакции  $E_A = -BR$  и её погрешность  $\Delta E_A = \pm \Delta B \cdot R = \pm \tau \cdot S_B \cdot R$ ,

а из коэффициента  $A$  логарифм предэкспоненты уравнения Аррениуса и его погрешность:  $\ln k_0 = A$ ,  $\Delta(\ln k_0) = \pm \Delta A = \pm \tau \cdot S_A$ , где  $\tau$  – коэффициент Стьюдента. Погрешность  $k_0$  может быть рассчитана как  $\Delta k_0 = \Delta(\ln k_0) \cdot k_0$ . Более подробно статистическая обработка данных описана в Приложении в конце настоящего пособия, там же приведены значения коэффициента Стьюдента. Результаты расчёта оформите в виде табл. 1. Распечатайте график.

Выпишите из справочника значения предэкспоненциального множителя и энергии активации реакции гидролиза этилацетата в щелочной среде и рассчитайте с использованием этих данных значения константы скорости при температурах опыта. Сравните экспериментальные и справочные данные.

После выполнения работы письменно ответьте на следующие вопросы и выполните следующие задания.

1. Сформулируйте основной постулат химической кинетики.
2. Выполняется ли основной постулат химической кинетики для реакции щелочного гидролиза этилацетата? Каков порядок этой реакции?
3. Приведите кинетическую схему и получите выражение для скорости гидролиза этилацетата.
4. Почему для рассматриваемой реакции зависимость величины  $\frac{1}{b-a} \ln \frac{b-x}{a-x}$  от времени должна быть прямолинейной? Почему, по прошествии некоторого времени, экспериментальные зависимости величины  $\frac{1}{b-a} \ln \frac{b-x}{a-x}$  от  $t$  отклоняются от прямолинейной зависимости? Можно ли для определения константы скорости использовать только начальный линейный участок, а остальную зависимость не учитывать?
5. Что такое удельная и эквивалентная электропроводности? Зависит ли электропроводность от температуры?
6. Кинетику каких реакций можно изучать кондуктометрическим методом?
7. Каким образом с помощью измерения электропроводности можно определить концентрации каждого из участников реакции щелочного гидролиза этилацетата? Почему в ходе реакции щелочного гидролиза этилацетата электропроводность уменьшается?

## Приложение

### Статистическая обработка экспериментальных данных

Результатом экспериментальных измерений часто является набор пар значений (например, при изучении температурной зависимости константы скорости такими парами являются значения константы скорости и температуры). Для определения значений величин из такого рода экспериментальных данных обычно удобно перейти к координатам, в которых зависимость будет линейной, а искомые значения величин будут соответствовать коэффициентам прямой.

В случае определения энергии активации реакции такими линеаризующими координатами являются  $\ln k$  и  $\frac{1}{T}$ :  $\ln k = A + \frac{B}{T}$ . При этом по значению коэффициента  $B$  наклона прямой можно определить энергию активации  $E_A = -B \cdot R$  (где  $R$  – универсальная газовая постоянная), а по значению коэффициента  $A$  – значение предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса  $k_0 = \exp(A)$ , т.к. уравнение зависимости константы скорости от температуры в линейной форме имеет вид  $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$ .

Допустим, имеются  $n$  пар значений  $(x_i, y_i)$ , между которыми предполагается существование линейной зависимости  $y = A + Bx$ . Для нахождения констант  $A$  и  $B$  с одновременной оценкой их погрешностей обычно применяют метод наименьших квадратов. Согласно этому методу константы  $A$  и  $B$  рассчитывают исходя из условия минимума суммы квадратов  $\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2$ , где  $y_i$  – экспериментальные значения, а значения  $Y_i$  рассчитаны по уравнению  $Y_i = A + Bx_i$ . В таком случае константы  $A$  и  $B$  находят по формулам

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad A = \bar{y} - B\bar{x},$$

где  $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$ ,  $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$  – средние значения  $x$  и  $y$ .

Все результаты измерений нужно приводить с их погрешностями. Знание погрешностей необходимо для сравнения результатов разных опытов. Отклонение экспериментальных точек от рассчитанной прямой характеризуют дисперсией  $S^2$ , которая может быть определена по формуле

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2}{n - 2}$$

при  $f = n - 2$  степенях свободы.

Дисперсии коэффициентов  $A$  и  $B$  вычисляют по формулам

$$S_B^2 = \frac{S^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad S_A^2 = \frac{S^2}{n}.$$

Дисперсию рассчитанного по уравнению значения  $Y_i$  определяют как

$$S_{Y_i}^2 = S_A^2 + S_B^2 (x_i - \bar{x})^2$$

при  $f = n - 2$  степенях свободы.

Доверительные интервалы (погрешности) параметров  $A$  и  $B$  и значений  $Y_i$  рассчитывают по формулам

$$\Delta B = \pm \tau_S(P, f) \cdot S_B, \quad \Delta A = \pm \tau_S(P, f) \cdot S_A, \quad \Delta Y_i = \pm \tau_S(P, f) \cdot S_{Y_i},$$

где  $\tau_S(P, f)$  – коэффициент (квантиль) Стьюдента, значения которого табулированы для разных чисел степеней свободы  $f$  и вероятностей  $P$ . На практике обычно ограничиваются рассмотрением 95%-го доверительного интервала. Значения коэффициента Стьюдента для доверительной вероятности 0.95 и числа степеней свободы  $f$  приведены в таблице.

Значения коэффициента Стьюдента  $\tau_S(P, f)$   
для доверительной вероятности  $P = 0.95$  и числа степеней свободы  $f$

$f$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$\tau_S$	12.7	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.36	2.31	2.26	2.23	2.20	2.18	2.16	2.14	2.13

Значения коэффициента Стьюдента можно также вычислить с помощью функций «Excel»: в «Microsoft Excel 2010» в окне «Мастер функций» ( $f_x$ ) среди



предложенных вариантов выберите категорию «Статистические» и функцию «СТЮДЕНТ.ОБР.2Х» (в более ранних версиях «Excel» «СТЮДРАСПОБР»), нажмите «ОК». В открывшемся окне «Аргументы функции» задайте значение вероятности, равное  $1 - P = 0.05$ , и количество степеней свободы  $f$ . В этом же окне появится значение коэффициента Стьюдента  $\tau_S(P, f)$ .

Сравнив экспериментальные значения  $y_i$  с вычисленными значениями  $Y_i$  и зная  $\Delta Y_i$ , можно определить, лежит ли каждая из экспериментальных точек внутри интервала  $[Y_i \pm \Delta Y_i]$ . Если какая-либо из точек лежит вне 95%-го доверительного интервала, то следует рассмотреть целесообразность её исключения из повторного расчёта. Для этого необходимо оценить абсолютную ошибку значения  $Y_i$  ( $\Delta y_i$ ), связанную с ограниченной точностью исходных данных (ошибка шкалы прибора и систематические ошибки).

Если различие между экспериментальным значением  $y_i$  и рассчитанным  $Y_i$  с коридором ошибок  $\pm \tau_S \cdot S$  укладывается в абсолютную ошибку  $\Delta y_i$ , то отбрасывать указанную точку не имеет смысла. В противном случае точку необходимо отбросить, а расчёт провести вновь.

Погрешности обычно округляют до одной значащей цифры. Последняя значащая цифра в любом приводимом результате обычно должна быть того же порядка, что и погрешность. Однако в промежуточных расчётах, пока ещё не получен окончательный результат, имеет смысл оставлять на одну значащую цифру больше. Это уменьшает неточности, возникающие при округлении чисел.

### **Линеаризация методом наименьших квадратов с использованием программы «Microsoft Excel»**

Программа «Excel» является одним из вариантов так называемых электронных таблиц. В этой программе предусмотрено проведение различных математических операций над содержимым ячеек, построение графика и аппроксимация его прямой линией с определением параметров прямой.

Для *построения графика* выполните следующие шаги:

- 1) Внесите данные в две соседние колонки на листе «Excel» (например, значения  $\frac{1}{T}$  (т.е.  $x$ ) в колонку А, а значения  $\ln k$  ( $y$ ) в колонку В), а затем выделите эти значения, нажав и удерживая левую клавишу мыши. (Значения обратной температуры и логарифма константы скорости можно рассчитать непосредственно в «Excel» из данных по  $T$  и  $k$ , внося эти данные в две колонки и задав в ячейках двух других колонок соответствующие формулы для расчёта  $\frac{1}{T}$  и  $\ln k$ .)
- 2) Выберите в меню «Вставка», «Диаграмма», среди предложенных типов диаграмм выберите «Точечная», вид «Без проведения линий»; нажмите кнопку «Далее».
- 3) В нескольких последующих окнах, которые будут последовательно открываться при нажатии «Далее», задайте область построения графика, названия и вид осей, подпись графика и т.д. В принципе, на любой из этих стадий можно выбрать «Готово», в результате чего будет построен график. Если какие-либо из указанных выше параметров не были определены, программа задаст их автоматически.

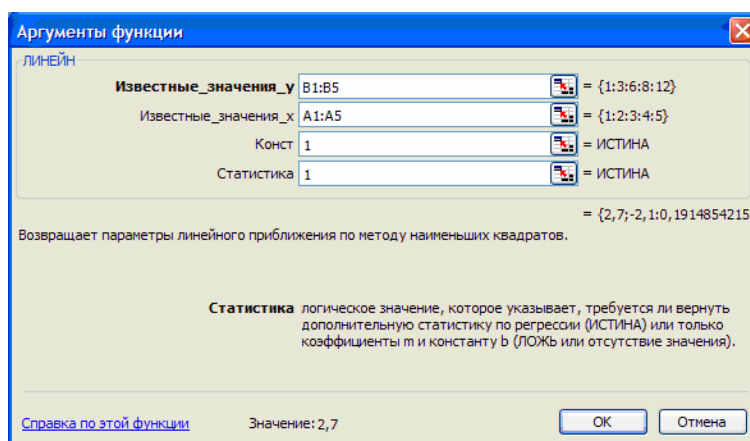
Для *аппроксимации полученной зависимости прямой линией* выполните следующее.

- 1) Наведите курсор на любую из точек на графике и нажмите правую кнопку мыши; в результате появится меню, в котором нужно выбрать «Добавить линию тренда».
- 2) В появившемся окне «Линия тренда», в закладке «Тип» выберите «Линейная», а в закладке «Параметры» отметьте «показывать уравнение на диаграмме» и «поместить на диаграмму величину достоверности аппроксимации», нажмите «ОК» (или «Закрыть» для некоторых версий «Excel»).

В результате проведённых действий на графике появится аппроксимационная прямая, а также уравнение прямой и значение коэффициента корреляции  $R^2$ . Нажмите правой клавишей мыши на уравнение прямой. Задайте «Формат подписей данных»: в закладке «Число» выберите числовой формат «Числовой» и укажите необходимое число десятичных знаков с учётом количества значащих цифр в полученных экспериментальных данных.

Для **вычисления дисперсий параметров прямой линии** выполните следующие действия:

- 1) Выделите на листе «Excel» шесть свободных ячеек в формате  $2 \times 3$  (два столбца и три строки), в эти ячейки впоследствии будут записаны все статистические данные.
- 2) Выберите в меню программы «Вставка», «Функция» и в открывшемся окне «Мастер функций» ( $f_x$ ) среди предложенных вариантов выберите категорию «Статистические» и функцию «ЛИНЕЙН», нажмите «ОК».
- 3) Определите значения переменных. Для этого поставьте курсор в поле «Известные\_значения\_y», а затем выделите левой кнопкой мыши на листе «Excel» все значения соответствующей колонки. Затем переведите курсор в поле «Известные\_значения\_x» и выделите в таблице соответствующие значения. В поле «Конст» поставьте 1, в поле «Статистика» – тоже 1.



- 4) После этого (не нажимая кнопку «ОК»!) нажмите комбинацию клавиш «Ctrl» + «Shift» + «Enter». В результате в выделенных ячейках будут отображены значения  $A$ ,  $B$ ,  $R^2$ , а также корни квадратные из дисперсий коэффициентов  $A$  и  $B$  и значения  $Y_i$ .

	$B$		$A$
	2,7	-2,1	
$S_B$	0,191485	0,635085	$S_A$
$R^2$	0,985135	0,60553	$S_Y$

Таким образом, в приведённом выше примере по зависимости  $\ln k$  от  $\frac{1}{T}$  значение энергии активации можно рассчитать, как  $-B \cdot R$ , а её погрешность, как  $\pm \tau_S \cdot S_B \cdot R$ . Из коэффициента  $A$  можно определить логарифм предэкспоненты уравнения Аррениуса и его погрешность:  $\ln k_0 = A$ ,  $\Delta(\ln k_0) = \pm \Delta A = \pm \tau \cdot S_A$ .

## Литература

1. Б.В. Романовский. Основы химической кинетики. М.: «Экзамен», 2006, 415 с.
2. В.М. Байрамов. Основы химической кинетики и катализа. М.: «Академия», 2003, 256 с.
3. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. Электрохимия. М.: «Высшая школа», 2015, 672 с.
4. В.М. Байрамов. Основы электрохимии. М.: «Академия», 2005, 240 с.
5. Практикум по физической химии. Кинетика и катализ. Электрохимия. Под ред. акад. В.В. Лунина, проф. Е.П. Агеева. М.: «Академия», 2012, 304 с.