

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



***М.В. Жирякова, Л.А. Тифлова,  
Е.В. Голубина, Е.В. Скокан***

**Задачи практикума по физической химии**  
***Кинетика каталитических реакций***

**МОСКВА 2020**

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

***М.В. Жирякова, Л.А. Тифлова,  
Е.В. Голубина, Е.В. Скокан***

**Задачи практикума по физической химии**  
***Кинетика каталитических реакций***

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

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии

**МОСКВА 2020**

## СОДЕРЖАНИЕ

I. Теоретическое введение .....	4
II. Экспериментальная часть .....	24
Задача 1. Определение кинетических параметров реакции разложения пероксида водорода на платиновом катализаторе .....	24
Задача 2. Определение кинетических параметров реакции иодирования ацетона в кислой среде .....	32
Приложение. Статистическая обработка экспериментальных данных .....	40
Литература .....	45

# І. Теоретическое введение

## Основные понятия химической кинетики

**Химическая кинетика** изучает скорости и механизмы химических реакций и влияние различных факторов (температура, давление, концентрация реагирующих веществ, присутствие катализаторов и т.д.) на их протекание.

Реакция, протекающая в одну стадию (без образования промежуточных веществ), называется *элементарной*. *Механизмом реакции* называют совокупность элементарных процессов, через которые проходит реакция.

Под **скоростью реакции** по веществу понимают изменение количества вещества  $n_i$ , вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции в единицу времени  $t$  в единице объёма  $V$ :

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

Если объём системы постоянен, то его величину можно внести под знак дифференциала; тогда выражение для скорости приобретает вид:

$$r_i = \pm \frac{d}{dt} \left( \frac{n_i}{V} \right) = \pm \frac{dC_i}{dt},$$

где  $C_i$  – молярная концентрация вещества.

Если известно стехиометрическое уравнение химической реакции, например,  $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_i A_i + \dots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \dots + \nu'_j A'_j + \dots$ , скорость реакции можно связать со скоростью изменения количества каждого из участвующих в реакции веществ в виде:

$$r = -\frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu'_j V} \frac{dn'_j}{dt},$$

где  $\nu_i$  и  $\nu'_j$  – стехиометрические коэффициенты исходных веществ  $A_i$  и продуктов реакции  $A'_j$  соответственно.

Реакционным пространством может быть не только объём системы, но и поверхность, как, например, в гетерогенном катализе. В этом случае скорость реакции определяют как изменение количества реагента или продукта в единицу времени, отнесённое к характеристике, учитывающей количество активных центров.

Если в качестве такой характеристики выбрана площадь поверхности катализатора  $S$ , то выражение для скорости можно записать в виде:

$$r_S = \pm \frac{1}{S} \frac{dn}{dt}. \quad (1)$$

Скорость реакции часто выражают в моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> (М·с<sup>-1</sup>) или, для реакции на поверхности, в моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>.

Кривая, изображающая зависимость концентрации какого-либо вещества от времени в ходе процесса химического превращения, называется *кинетической кривой*. Зная кинетическую кривую для любого компонента, можно легко определить скорость его накопления или расходования графическим дифференцированием кинетической кривой.

Наряду с изменением концентраций исходных веществ и продуктов реакции в ходе химического превращения меняются многие физические свойства системы: её окраска, электропроводность, вязкость, давление, плотность и т.п. Часто, особенно когда отсутствуют хорошие методы количественного определения веществ, принимающих участие в химическом процессе, за ходом химического превращения следят по изменению какого-либо из этих свойств системы (например, по изменению оптической плотности, показателя преломления). Кривые, изображающие изменение одного из этих свойств в ходе химического превращения, также принято называть кинетическими кривыми. Однако рассчитать скорость накопления или расходования какого-либо из компонентов реакции исходя из такой кинетической кривой можно лишь в случае, если существует и известна однозначная зависимость, связывающая концентрацию этого компонента с измеряемым свойством системы.

В химической кинетике постулативно вводится следующее утверждение: скорость *элементарной* реакции при данной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам,

$$r = kC_A^a C_B^b, \quad (2)$$

где  $C_A$  и  $C_B$  – концентрации **исходных** веществ,  $a$  и  $b$  – стехиометрические коэффициенты при А и В в элементарной реакции. Сумма  $a + b$  называется *молекулярностью* реакции, которая по физическому смыслу представляет собой число

частиц, взаимодействующих в элементарном акте. Величины  $a$  и  $b$  могут быть только целыми положительными числами, сумма которых не превышает 3. Коэффициент пропорциональности  $k$  представляет собой важнейший кинетический параметр – *константу скорости* (или *удельную скорость*) химической реакции. Она численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Размерность константы скорости зависит от способа выражения скорости реакции и её молекулярности. Если скорость реакции выражена в  $\text{M}\cdot\text{c}^{-1}$ , а концентрация в  $\text{M}$ , то для мономолекулярной реакции размерность  $k$  соответствует  $\text{c}^{-1}$ , для бимолекулярной –  $\text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ , для тримолекулярной –  $\text{M}^{-2}\cdot\text{c}^{-1}$ . Для любой элементарной реакции константа скорости является её фундаментальной характеристикой, зависящей только от температуры.

Уравнение (2) является математическим выражением фундаментального **кинетического закона действующих масс**, или **основного постулата химической кинетики**.

В то же время степенное уравнение типа (2) стали широко использовать для приближённого описания экспериментальной зависимости скорости сложных реакций от концентраций. Например, для сложной реакции  $\nu_1\text{A} + \nu_2\text{B} = \nu_3\text{C} + \nu_4\text{D}$  наблюдаемую скорость, определённую по убыли концентрации реагентов А или В или по росту концентрации продуктов С и D, обычно представляют в виде

$$r_{\text{эксп}} = k_{\text{эксп}} C_{\text{A}}^{\alpha} C_{\text{B}}^{\beta}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – показатели степени при текущих концентрациях, называемые *порядками реакции* по веществам А и В. Общий порядок реакции определяют как сумму порядков реакции по этим веществам. Порядок реакции является чисто эмпирическим параметром и не имеет чёткого физического смысла. Он никак не связан со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции, хотя в некоторых случаях они могут и совпадать. Численные значения порядков реакции могут быть любыми, в том числе и нулевыми, и дробными, и отрицательными. Для элементарных реакций значения молекулярности и суммарного порядка совпадают.

Коэффициент пропорциональности в уравнении (3) – *экспериментальная* (наблюдаемая, эффективная, кажущаяся) константа скорости  $k_{\text{эксп}}$ . В отличие от констант скорости элементарных реакций, которые принято называть *истинными*,

наблюдаемая константа скорости может зависеть не только от температуры, но и от концентраций, как реагентов, так и продуктов реакции, а также посторонних веществ.

Нахождение эмпирического кинетического уравнения и определение экспериментальных порядков реакции и констант скорости является начальным этапом в решении центральной проблемы химической кинетики – установления наиболее вероятного механизма сложной химической реакции.

В таблице 1 приведены в дифференциальной и интегральной форме уравнения для необратимых реакций целочисленных порядков, а также кинетические кривые в линейных координатах.

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 эффективно анализировать с помощью приближённых методов – квазистационарного и квазиравновесного приближений. Рассмотрим условия применимости последнего.

В механизме сложных реакций нередко встречаются обратимые стадии с быстро устанавливающимся равновесием (а все остальные реакции с участниками этого равновесия являются медленными). Тогда соотношение между концентрациями участников равновесия рассчитывается не путём решения дифференциальных

**Таблица 1.** Кинетические уравнения и кинетические кривые для необратимых реакций целочисленных порядков

Порядок реакции	Уравнения для скорости	Результаты интегрирования	Кинетические кривые в линейных координатах
0	$-\frac{dC_A}{dt} = k_0$	$C_{A0} - C_A = k_0 t$	
1	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$	$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 t$	
2	$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k_2 t$	
3	$-\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_A^3$	$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} = 2k_3 t$	

уравнений химической кинетики, а с помощью записи концентрационной константы химического равновесия. Рассмотрим применение этого метода на примере простейшей кинетической схемы, сочетающей обратимую и последовательную реакции:



где  $A^*$  – промежуточное вещество.



*Квазиравновесное приближение* применяют в том случае, когда равновесие в обратимой реакции быстро устанавливается и медленно нарушается. Для приведённой выше кинетической схемы (4) это означает, что  $k_2 \ll k_{-1}$ . Значение константы скорости  $k_1$  практически не влияет на применимость данного приближения, от него зависит только время установления квазиравновесия.

Квазиравновесное приближение позволяет выразить концентрацию промежуточного вещества через концентрацию реагента с помощью константы равновесия:

$$K_C = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[A^*]}{[A]}, \quad \text{откуда } [A^*] = K_C \cdot [A] = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [A].$$

Тогда скорость образования продукта равна

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot [A^*] = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} \cdot [A] = k_2 K_C \cdot [A] = k \cdot [A], \quad (5)$$

где  $k$  – эффективная константа скорости реакции, включающая в себя константы скорости всех элементарных стадий. Это уравнение показывает, что суммарная реакция имеет первый порядок по реагенту.

### **Влияние температуры на скорость химической реакции**

Одним из важнейших факторов, оказывающих влияние на скорость химических реакций, является температура. Скорость большинства химических реакций увеличивается с повышением температуры. Основное влияние температуры на скорость реакции осуществляется через изменение константы скорости реакции.

Количественная зависимость константы скорости от температуры впервые была предложена голландским химиком Я.Х. Вант-Гоффом (1852-1911). Рассмотрим её вывод на примере реакции первого порядка  $A \rightarrow P$ . Полагают, что в реакцию вступают не все молекулы, а только активные ( $A^*$ ), причём между активными и обычными молекулами устанавливается динамическое равновесие, а продукты образуются из активных молекул необратимо, т.е. реакция описывается схемой (4).

Активные молекулы образуются из обычных при поглощении некоторой энергии  $E_A$ . Константа скорости превращения активных молекул в продукты  $k_2$ , согласно Вант-Гоффу, не зависит от температуры. Роль температуры, таким образом, заключается в активации исходных молекул, концентрация которых и опреде-

ляет скорость реакции:  $r = k_2[A^*]$ . Воспользовавшись методом квазиравновесных концентраций, описанным выше, получаем, что скорость реакции описывается уравнением (5), где эффективная константа скорости  $k = k_2K_C$ .

С учётом того, что  $k_2$  – величина постоянная, температурная зависимость эффективной константы скорости определяется уравнением Вант-Гоффа для константы равновесия:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2},$$

где  $\Delta U^0$  – тепловой эффект реакции активации  $A \rightarrow A^*$ , который и называют энергией активации. Таким образом, энергия активации – это разность внутренних энергий переходного состояния и реагентов. Таким образом, обозначая  $\Delta U^0 = E_A$ , получаем дифференциальную форму уравнения Аррениуса:

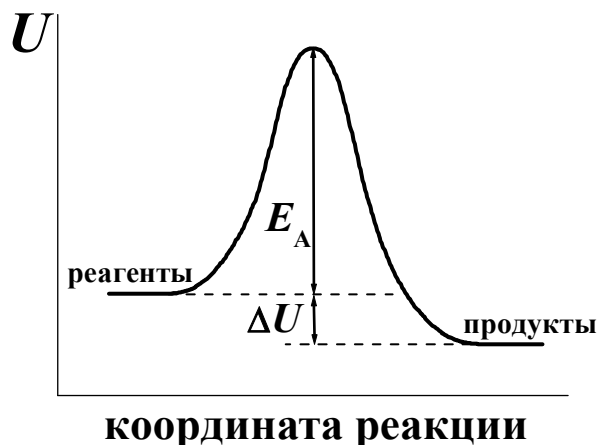
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}. \quad (6)$$

Именно С.А. Аррениус (1859-1927) дал интерпретацию физического смысла энергии активации как избытка энергии по сравнению со средней величиной, которым должны обладать реагирующие частицы, чтобы они могли вступить в химическую реакцию. Именно поэтому уравнение (6), выражающее зависимость константы скорости от температуры, впоследствии получило его имя. Необходимо отметить, однако, что такое толкование энергии активации справедливо только для реакций с одним энергетическим барьером (рис. 1). Для сложных реакций энергия активации, определяемая экспериментально, представляет собой комбинацию энергий активации отдельных стадий и служит просто кинетическим параметром суммарной реакции, не всегда имеющим строгий физический смысл.

В результате интегрирования уравнения (6) в частном случае, когда  $E_A$  не зависит от температуры (в относительно небольшом интервале), получаем интегральную форму этого уравнения:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}. \quad (7)$$

Это уравнение содержит два параметра: предэкспоненциальный множитель  $k_0$  и энергию активации  $E_A$ , которые не зависят от температуры. Множитель  $k_0$  имеет



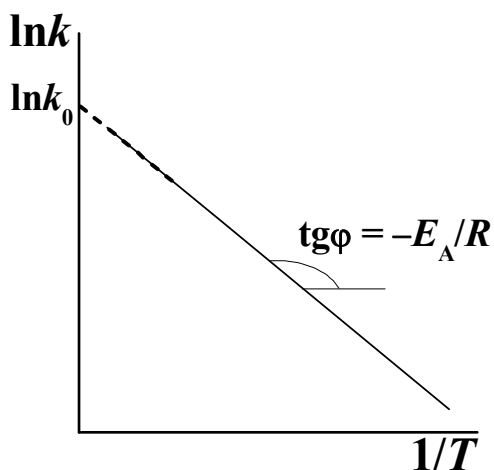
**Рис. 1.** Схема энергетических переходов в химической реакции

размерность константы скорости, зависящую от порядка реакции; энергия активации – размерность энергии ( $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  или  $\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ).

Логарифмирование соотношения (7) приводит к уравнению, описывающему зависимость константы скорости от температуры в линейной форме:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}.$$

Построив график зависимости  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , по тангенсу угла наклона прямой можно найти  $-\frac{E_A}{R}$ ; а по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, определить  $\ln k_0$  (рис. 2).



**Рис. 2.** Определение энергии активации и предэкспоненциального множителя по зависимости константы скорости реакции от температуры

## Катализ

*Катализатор* – это вещество, увеличивающее скорость реакции, но не изменяющее суммарной стандартной энергии Гиббса реакции ( $\Delta_r G^\circ$ ); данное явление называется *катализом*, а реакции – *каталитическими*. Неизменность величины  $\Delta_r G^\circ$  обеспечивается тем, что катализаторы, многократно вступая в промежуточные химические взаимодействия с участниками реакции, восстанавливают свой химический состав и количество после каждого цикла такого взаимодействия.

Так как изменение термодинамических характеристик химических реакций определяется только состоянием реагентов и продуктов, то катализатор, который в конце реакции остаётся в неизменном виде, не может повлиять ни на тепловой эффект реакции, ни на энергию Гиббса, ни на константу равновесия. Следовательно, катализатор не может вызывать протекание реакций, для которых в данных условиях  $\Delta G_{p,T} > 0$ , а может лишь увеличить скорость термодинамически возможной реакции, для которой  $\Delta G_{p,T} < 0$ . В состоянии равновесия ( $\Delta G_{p,T} = 0$ ) катализатор в одинаковое число раз изменяет скорости прямой и обратной реакций, т.е. изменяет лишь время достижения равновесного состояния, но не его термодинамические характеристики. Так, например, в реакции разложения HI при температуре 350°C при достижении равновесия разлагается 19% исходного вещества как в присутствии, так и в отсутствие катализатора<sup>1</sup>.

Механизм действия катализаторов состоит в том, что они образуют промежуточные соединения с исходными веществами и тем самым изменяют путь реакции, причём новый путь характеризуется меньшей высотой энергетического барьера *лимитирующей* стадии.

Из рис. 3 видно, что энергия активации лимитирующей стадии каталитического процесса на величину  $\Delta E$  меньше энергии активации лимитирующей стадии некаталитического процесса. Например, если  $\Delta E \sim 40 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  и больше

---

<sup>1</sup> Очень редко равновесный выход каталитической реакции может отличаться от выхода некаталитической реакции. Однако это происходит не вследствие изменения термодинамических характеристик реакции, а вследствие значительного изменения свойств реакционной среды. Например, при гидролизе этилацетата в присутствии HCl (катализатор) соотношение концентраций продукта и реагента в состоянии равновесия изменяется почти в 1.5 раза при 40%-ном увеличении концентрации соляной кислоты. Это происходит не из-за изменения величины константы равновесия, а за счёт изменения коэффициентов активности вследствие изменения ионной силы раствора.

(а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса при добавлении катализатора изменяется незначительно), то при температуре 300 К ускорение реакции в присутствии катализатора достигается в  $\exp\left(\frac{40000}{8.314 \cdot 300}\right) \approx 10^7$  раз и более.



**Рис. 3.** Энергетические профили гомогенной реакции: сплошная кривая соответствует реакции между веществами А и В без катализатора, пунктирная – каталитической реакции между А и В с участием катализатора К, где АК – комплекс вещества А с катализатором. Тепловой эффект каталитической реакции – такой же, как и в отсутствие катализатора

Катализ играет важную роль в природе и промышленности. Невозможно переоценить значение катализаторов и каталитических процессов в нефтехимии и нефтепереработке. Применение каталитического крекинга и риформинга позволяет повысить выход высокооктановых бензинов с 5-20% до 75% от массы нефти за время проведения процесса.

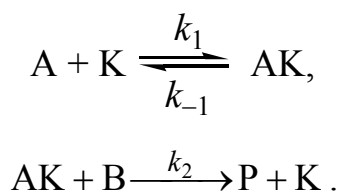
Поиск подходящего катализатора для химической реакции – это одновременно настоящее искусство и серьёзное научное исследование. При этом необходимо учитывать многие факторы, такие как размер частиц, строение поверхности и пористость катализатора, размеры молекул реагирующих веществ и энергии их адсорбции, возможный экономический эффект и многое другое. Не случайно составы большинства катализаторов, используемых в химической промышленности, запатентованы, а подчас засекречены. Создание нового эффективного катализатора и исследование механизмов каталитических реакций – серьёзное научное открытие, которое часто удостоивается престижных премий.

Все каталитические реакции обычно делят на три большие группы: *гомогенные*, *гетерогенные* и *ферментативные*. Если исходные вещества и катализатор находятся в одной фазе, то катализ называют гомогенными. В случае гетерогенного катализа реагенты и катализатор находятся в разных фазах. В отдельную группу выделяют ферментативные реакции в биологических системах, в которых катализаторами являются ферменты.

Реакции, в которых катализатором являются промежуточные или конечные продукты, называются *автокаталитическими*.

Примером **гомогенных** каталитических реакций являются этерификация и омыление сложных эфиров, катализируемые кислотами; разложение пероксида водорода под действием ионов в растворе; инверсия сахарозы и мутаротация глюкозы в присутствии кислот и оснований и др.

Простейшая схема гомогенного катализа включает обратимое образование промежуточного комплекса катализатора (К) с одним из реагирующих веществ (например, А) и превращение этого комплекса при взаимодействии со вторым веществом (В) в продукты реакции Р с высвобождением катализатора (см. рис. 3):



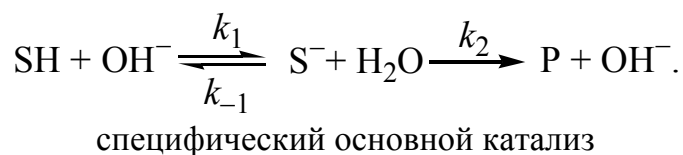
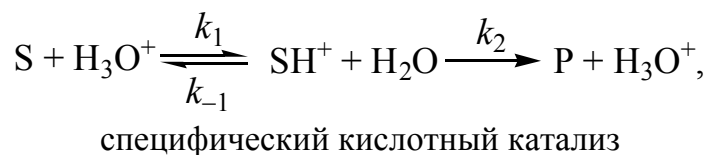
Применение квазистационарного приближения к этой схеме (при условии  $k_2 \gg k_{-1}$ ) позволяет выразить скорость образования продуктов через концентрации реагентов и катализатора:

$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{k_{-1} + k_2 [B]} [K].$$

Это уравнение лежит в основе кинетики гомогенно-каталитических реакций. Из него видно, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора, что хорошо согласуется с опытными данными для многих реакций.

Среди гомогенно-каталитических реакций можно выделить большое количество реакций, которые ускоряются в присутствии кислот и оснований Аррениуса, Брэнстеда или Льюиса. Реакции, катализируемые ионами гидроксония  $H_3O^+$  или

гидроксид-иона  $\text{OH}^-$  (кислота и основание Аррениуса), относят соответственно к *специфическому кислотному* или *специфическому основному* катализу. Простейшие механизмы этих реакций включают обратимое взаимодействие субстрата (S или SH) с каталитической частицей и превращение образующегося комплекса в продукт (P):



Присоединение ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  или  $\text{OH}^-$  к молекуле субстрата происходит достаточно быстро, а лимитирующей является вторая стадия отщепления протона или гидроксид-иона, обычно от другого места субстрата, с образованием продуктов реакции.

*Общий кислотный* или *общий основной* катализ осуществляется кислотами Брэнстеда (НА), являющимися донорами протонов, или основаниями Брэнстеда (В), выступающими в качестве акцепторов протонов:



В этом случае медленной стадией будет не распад промежуточного иона, а его образование, т.е. первая стадия процесса. Каталитический эффект зависит от природы кислоты или основания, служащих катализаторами. Эта зависимость определяется, главным образом, силой кислоты или основания.

Если в каталитической реакции одновременно участвуют брэнстедовские кислота и основание, то такую каталитическую реакцию называют реакцией *общего кислотно-основного* катализа.

Специфический и общий кислотный катализ характерен для реакций дегидратации спиртов и кето-енольной таутомеризации, а специфический и общий основной катализ – для альдольной конденсации. Гидролиз сложных эфиров ускоряется как в кислой, так и в щелочной среде.

Каталитические реакции, ускоряемые кислотами или основаниями Льюиса, относятся к реакциям *электрофильного* или *нуклеофильного* катализа соответственно. Согласно Льюису кислота – акцептор электронных пар (например,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $TiCl_4$ ), а основание – донор электронных пар (например,  $NH_3$ ,  $C_5H_5N$ , ионы галогенов). Если в реакции одновременно участвуют кислота и основание Льюиса, такую реакцию называют реакцией *электрофильно-нуклеофильного* катализа. Когда общий кислотно-основной или электрофильно-нуклеофильный катализ осуществляется одновременно путём тримолекулярного столкновения, такой механизм называется *пуш-пультным* (от англ. *push* – толкать и *pull* – тянуть).

Существенными недостатками гомогенных катализаторов являются трудности отделения катализаторов от продуктов реакции и их регенерация. Для устранения этих недостатков гомогенные катализаторы иногда «гетерогенизируют», прививая их, например, к полимерной матрице или поверхности силикагеля.

**Гетерогенные** каталитические реакции протекают на границе раздела фаз, образованных катализатором и реагентами. Наиболее часто в качестве гетерогенных катализаторов используют твёрдые вещества, при этом реагирующие вещества находятся в жидкой или газообразной фазе. Катализаторами могут быть металлы или оксиды металлов в виде индивидуальных веществ либо в диспергированном виде нанесённые на поверхность носителя (углеродный материал, оксиды, керамическая сетка и др.). Из распространённых в промышленной практике твёрдых катализаторов стоит отметить металлы в виде сеток или нанесённых на носитель наночастиц ( $Pt$ ,  $Pd$ ,  $Ni$  и др.), природные и синтетические сложно-оксидные минералы на основе  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  (каолинит, цеолиты), индивидуальные и смешанные оксиды ( $CeO_2$ ,  $CeO_2-ZrO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ ), сульфиды и оксиды переходных металлов и др.

Многие ученые пытались объяснить принцип действия гетерогенных катализаторов. Одним из первых, кто внёс значительный вклад в развитие представлений о гетерогенно-каталитических реакциях, был французский химик Поль Сабатье (1854-1941). Изучая реакцию каталитического гидрирования непредельных и ароматических органических соединений, он предположил, что роль металлических катализаторов заключается в образовании промежуточных соединений – гидридов метал-



лов. За исследования реакции гидрогенизации органических соединений в присутствии мелкодисперсных металлов П. Сабатье получил Нобелевскую премию (1912 г.). Предположение П. Сабатье об образовании неустойчивых промежуточных соединений между реагентами и катализатором легло в основу теории промежуточных соединений катализа. В дальнейшем эти представления были развиты многими учёными – каталистами. В 1925 г. Х.С. Тэйлор предположил, что в реакции участвует не вся поверхность катализатора, а только определённые её участки, так называемые «активные центры».

Значительный вклад в развитие представлений о механизме гетерогенно-каталитических реакций внёс А.А. Баландин, разработавший мультиплетную теорию катализа. Предложенная им теория не только объясняла причину каталитического действия, но и в некоторых случаях позволяла подобрать катализатор для конкретной реакции. Согласно мультиплетной теории активными центрами являются группы из нескольких атомов на кристаллической поверхности. В эффективном катализаторе атомы этой группы (мультиплета) должны находиться в геометрическом соответствии с реагирующей молекулой и обладать оптимальными адсорбционными характеристиками.

Представления о каталитической активности малых кластеров и наночастиц металлов рассматриваются в теории активных ансамблей, созданной Н.Н. Кобозевым. Согласно этой теории активными центрами являются нанесённые на инертный носитель докристаллические образования из атомов металлов. Экспериментальной основой теории ансамблей послужили многочисленные опытные факты, полученные при исследовании каталитических реакций. Среди таких реакций – разложение пероксида водорода, окисление диоксида серы, гидрирование этилена, синтез аммиака на металлах, нанесённых в очень малых количествах (менее 1 масс. %) на инертные оксиды кремния и алюминия. Теория активных центров дала начало развитию современной области катализа, изучающей нанесённые гетерогенные катализаторы.

В зависимости от строения гетерогенные катализаторы можно разделить на массивные, нанесённые и закреплённые.

*Массивный* катализатор целиком состоит из каталитически активной фазы, а активные центры представляют собой доступные для реагентов атомы или группы

атомов на поверхности катализатора. К массивным катализаторам относятся, например, гранулированный железный катализатор синтеза аммиака; сетка из сплава платины и родия, используемая в качестве катализатора окисления аммиака в производстве азотной кислоты; цеолиты в процессах нефтепереработки.

*Нанесённые* катализаторы представляют собой диспергированные на носителе частицы каталитически активной фазы. Носитель может быть как инертным в данном процессе, так и оказывать определённое влияние на каталитическую активность. В качестве носителей чаще всего используют вещества с высокоразвитой поверхностью: активированный уголь, силикагель, оксиды алюминия, циркония, магнезия, глины, пемзу, стекло, фарфор и др. Например, в риформинге используется катализатор, представляющий собой гранулы оксида алюминия с нанесёнными на их поверхность частицами металлической платины.

*Закреплённые* (или *иммобилизованные*) катализаторы – это системы, в которых активный компонент химически закреплён на поверхности носителя. Часто данный термин относится к системам, в которых поверхностная функциональная группа носителя ковалентно связана с одним из лигандов в составе металлоорганического комплекса. Закреплённые катализаторы часто используют для гетерогенизации гомогенных катализаторов с целью облегчения их отделения от реакционной смеси. В качестве примера можно привести иммобилизованные на поверхности полимеров или оксидов комплексы металлов.

Понимание принципов действия гетерогенных катализаторов осложняется тем, что механизмы реакций очень разнообразны и зависят от большого количества факторов (химический и фазовый состав, размер частиц, наличие промотирующих добавок, возможные взаимодействия металла с носителем и другие). Однако, при описании действия всех гетерогенных катализаторов применимо понятие активного центра, т.е. такого атома или группы атомов каталитически активной фазы, при взаимодействии которой с молекулами реагентов происходит ускорение химической реакции.

Поскольку гетерогенно-каталитическая реакция протекает на поверхности, то скорость такой реакции зависит от площади поверхности катализатора (см. уравне-

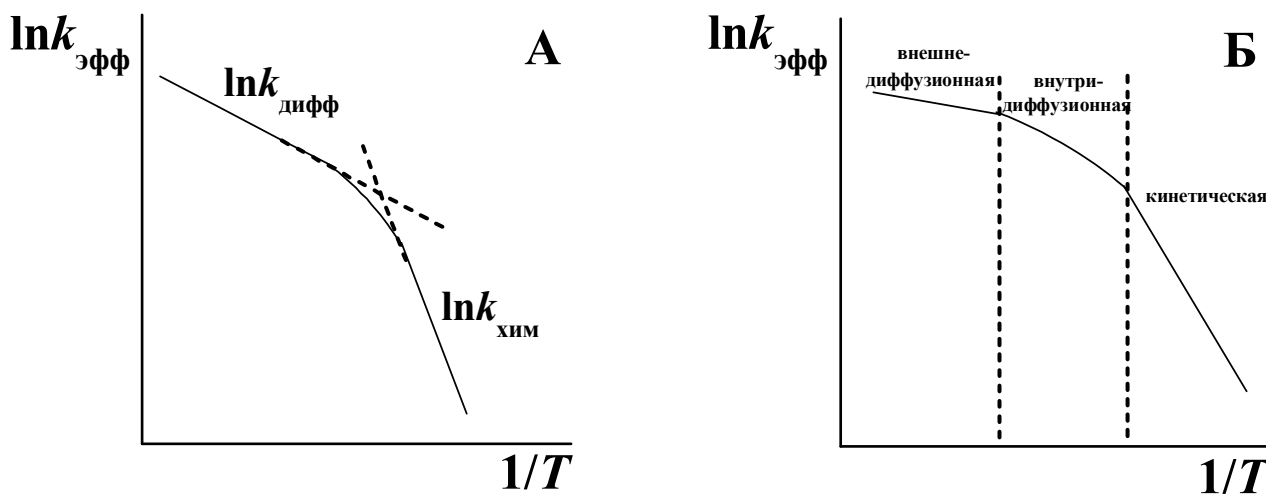
ние (1)). Эффективность действия гетерогенных катализаторов одинакового состава определяется ещё и пористостью его гранул.

Любая гетерогенная каталитическая реакция включает в себя несколько последовательных стадий. Обычно она начинается с диффузии реагирующих веществ к поверхности катализатора (внешняя диффузия) и внутрь его пор (внутренняя диффузия). Затем следуют адсорбция и сама химическая реакция на внешней или внутренней поверхности катализатора. После этого происходит десорбция и транспорт продуктов реакции от поверхности катализатора в объём. Общая скорость такой сложной реакции определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) из этих стадий.

Реакция протекает в *кинетической области*, когда лимитирующей стадией является химическая реакция, а все остальные стадии, связанные с транспортом молекул, протекают значительно быстрее. Процесс протекает в *диффузионной области*, если лимитирующей стадией является диффузия. Причём, если наиболее медленным является перенос вещества между объёмом реакционной смеси и внешней поверхностью катализатора, то говорят о *внешнедиффузионной области*. В том случае, когда наиболее медленно происходит транспорт веществ внутри пор катализатора, то реакция протекает во *внутридиффузионной области*. Таким образом, в гетерогенном катализе большое влияние на скорость реакции оказывает пористость гранул твёрдых катализаторов. Помимо диффузионных ограничений распределение пор по размерам может быть таким, что часть поверхности окажется недоступной для реагирующих молекул из-за их размера.

Поскольку экспериментально определяют эффективное значение константы скорости, то при изучении кинетики гетерогенно-каталитических процессов следует, прежде всего, установить, в каком режиме – диффузионном или кинетическом – протекает исследуемая реакция. В отличие от константы скорости химической реакции коэффициент диффузии в существенно меньшей степени зависит от температуры. Поэтому при низких температурах лимитирующей стадией служит химическая реакция, а при высокой температуре – диффузия. На графике температурной зависимости эффективной константы скорости реакции в координатах уравнения Аррениуса переход из диффузионного режима в кинетический

характеризуется резким увеличением наклона прямой (рис. 4А). Внутридиффузионная область проявляется дополнительным линейным участком между кинетической и внешнедиффузионной областями (рис. 4Б).



**Рис. 4.** Зависимость эффективной константы скорости гетерогенного каталитического процесса от температуры: в отсутствие (А) и при наличии (Б) внутренней диффузии

При определении кинетических параметров реакции необходимо убедиться, что реакция протекает в кинетической области. Для снятия диффузионных ограничений, а также подтверждения кинетического режима в изотермических условиях, существует несколько экспериментальных подходов. Так как при протекании реакции во внешнедиффузионной области скорость реакции зависит от скорости перемешивания и потока реагентов, то снижению внешнедиффузионного торможения способствует увеличение скорости перемешивания реакционной смеси. В случае внутридиффузионного торможения скорость реакции зависит от доступности пор для реагента, которая связана с размером гранулы, а также объёмом, диаметром и формой пор. В этом легко убедиться, если, например, провести опыты с катализатором в виде гранул различного размера или с различным диаметром пор.

Эффективные катализаторы должны сочетать в себе три основных качества: активность, селективность и стабильность.

*Активность* катализатора показывает, во сколько раз изменяется скорость реакции в его присутствии. Наиболее строгой характеристикой активности является

константа скорости каталитической реакции. Однако для такой оценки необходимы сведения о кинетике рассматриваемой реакции, т.е. о кинетическом уравнении, которое не всегда известно. Поэтому, когда необходимо сопоставить активность нескольких катализаторов, в качестве оценки активности катализатора используют менее строгую, но более просто экспериментально определяемую скорость этой каталитической реакции, измеренную в строго одинаковых условиях (температура, давление, концентрация реагентов) и отнесённую к количеству активных центров катализатора. В случае гомогенного и ферментативного катализа количество (концентрация) активных центров, как правило, известно. Наибольшую сложность определение количества активных центров представляет в гетерогенном катализе, поскольку подчас невозможно выделить центры единого строения и одинаковой активности (например, каталитическая активность различных граней металла может различаться в несколько раз). Вследствие этого экспериментально наблюдаемая скорость гетерогенно-каталитической реакции соответствует усреднённой активности всех центров поверхности катализатора.

В качестве меры каталитической активности часто используют частоту оборотов катализатора – TOF (от англ. *turnover frequency*). Применимость данного понятия в гетерогенном катализе требует определённых пояснений. Термин был заимствован из ферментативного катализа, где TOF рассчитывается как отношение максимальной скорости конкретной реакции к начальной концентрации фермента. Размерность TOF обратна размерности времени. Таким образом, частота оборотов количественно определяет удельную активность каталитических центров фермента в данной реакции. По физическому смыслу TOF – это количество каталитических циклов, происходящих на одном активном центре в единицу времени. Для определения численного значения TOF часто используют также отношение количества реагирующего вещества к количеству активных центров, рассчитанное за единицу времени. Формально это выражение отвечает скорости реакции на одном активном центре. Частота оборотов является мерой мгновенной эффективности катализатора, её значение зависит от многих факторов (концентрация, температура, давление и др.). Сложности её расчёта связаны с вопросами определения количества активных центров и исключения влияния условий реакции на величину TOF. Поэтому при

расчётах и сравнении численных значений ТОФ для различных катализаторов необходимо всегда указывать условия реакции и величины конверсии. По этой причине для сравнения активности катализаторов часто используют иные характеристики, которые пропорциональны количеству активных центров. В качестве таких характеристик могут быть выбраны, например, площадь поверхности катализатора, количество каталитически активной фазы и некоторые другие.

Часто вместе с основной реакцией ускоряются и побочные, которые приводят к образованию ненужных или вредных продуктов. *Селективность* образования целевого продукта является ещё одной важной характеристикой катализатора. В идеале катализатор должен изменять скорость только одной реакции или группы определённых реакций и не влиять на конкурирующие процессы. Так, в присутствии оксида алюминия этанол разлагается на воду и этилен, а в присутствии металлической меди – на ацетальдегид и водород. *Полная* (или *интегральная*) *селективность* – это отношение количества реагента, превратившегося в целевой продукт, к общему количеству прореагировавшего вещества. Наибольшей селективностью (95–100%) обладают ферменты и некоторые гомогенные катализаторы; гетерогенные катализаторы, как правило, обладают более низкой селективностью (~ 70%). Соотношение продуктов в каждый конкретный момент времени реакции характеризует *мгновенная* (или *дифференциальная*) *селективность*, равная отношению скорости превращения исходных веществ в целевой продукт к суммарной скорости расходования реагентов.

Хотя по определению катализатор восстанавливает свой состав после каждого цикла взаимодействия с реагентами, в ходе работы он постепенно утрачивает свою активность. Потеря активности может быть связана с загрязнением поверхности, сильной адсорбцией реагентов или продуктов, которая приводит к снижению количества активных центров, блокировкой пор, изменением размера частиц активной фазы и многими другими факторами. Поэтому ещё одним важным свойством катализатора, характеризующим его *стабильность*, является число оборотов TON (от англ. *turnover number*). TON равно количеству молекул продукта, образовавшихся на одном активном центре за всё время работы катализатора, т.е. пока катализатор полностью не потеряет свою активность. По своему физическому смыслу TON

является характеристикой производительности катализатора. У стабильно работающего катализатора, который не теряет своей активности (идеальный катализатор), ТОН равен бесконечности. Для реальных катализаторов стабильность характеризуется временем их работы без существенного снижения активности.

Известно, что присутствие в реакционной смеси некоторых веществ, даже в совершенно ничтожном количестве, способно снижать или полностью подавлять активность катализатора. Такие вещества получили название *каталитических ядов*, а само явление называется *отравлением катализаторов*. Типичными каталитическими ядами являются соединения серы ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ , меркаптаны и др.), синильная кислота, оксид углерода, свободные галогены, ртуть и её соли, соединения фосфора, мышьяка, свинца и др. Отравление катализатора происходит вследствие сорбции яда на поверхности катализатора, в результате чего затрудняется доступ к ней реагирующих веществ, вплоть до химического взаимодействия, приводящего к полной потере активного центра. Поскольку сорбция может быть обратимой и необратимой, различают *обратимое* и *необратимое отравление*. Например, платиновый катализатор отравляется в присутствии  $\text{CO}$  и  $\text{CS}_2$ , однако при внесении его в чистую исходную смесь газов активность катализатора быстро восстанавливается. При отравлении же  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{PH}_3$  платина необратимо и полностью дезактивируется.

Прибавление к катализатору вещества, которое само по себе является каталитически неактивным, но, даже в небольшом количестве, вызывает иногда весьма значительное повышение эффективности процесса, называется *промотированием*, а вещества получили название *промоторов*. Как правило, эффективность действия промотора зависит от его количества: могут наблюдаться максимумы активности в зависимости от доли введённого промотора. Явление промотирования находит большое применение на практике, позволяя повышать эффективность действия катализатора. Промоторы можно разделить на два основных класса: *текстурные*, которые оказывают физическое воздействие (например, повышают устойчивость катализатора к спеканию), и *структурные*, которые изменяют химический состав катализатора.

Создание высокоактивных устойчивых катализаторов, обладающих хорошей селективностью, – одно из приоритетных направлений современной химической

науки. Актуальные тенденции катализа связаны с направленным синтезом высокодисперсных частиц с заранее заданными свойствами. Перспективы использования наночастиц связаны как с ростом эффективности использования атомов (доля атомов на поверхности повышается при снижении размера частиц, особенно в наноразмерном диапазоне), так и с существенным повышением активности и селективности катализатора при создании частиц оптимального размера в случае структурно-чувствительных реакций. Также в последнее время значительное внимание учёных направлено на разработку одноцентровых катализаторов (single-site catalysts). Они представляют собой изолированные атомы металла, ионы или небольшие кластеры атомов, которые удерживаются поверхностными лигандами в жёстком каркасе.

## II. Экспериментальная часть

### **Задача 1. Определение кинетических параметров реакции разложения пероксида водорода на платиновом катализаторе**

Разложение пероксида водорода протекает по общему уравнению



Если пероксид водорода не содержит каталитически активных примесей, то он может храниться длительное время без заметного разложения. Скорость реакции увеличивается при нагревании, фотохимическом воздействии, в присутствии катализаторов, при изменении ионной силы раствора.

При гетерогенно-каталитическом разложении пероксида водорода реакция протекает на границе раздела с твёрдой поверхностью катализатора. В этой реакции активны углеродные материалы (графит, активированный уголь), оксиды металлов ( $\text{MnO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ), массивные и нанесённые металлы (например, платиновая чернь,  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt/SiO}_2$ ). Механизм каталитического разложения пероксида зависит от природы катализатора. Так, при разложении на платине существенную роль играют поверхностные дефекты (разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  на отполированной поверхности платиновой пластины практически не протекает). Следует отметить, что механизм разложения очень сложен и до конца не изучен. Однако известно, что гетерогенно-ката-



литическое разложение пероксида водорода на нанесённых платиновых катализаторах хорошо описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка:

$$\ln \frac{C_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{C(\text{H}_2\text{O}_2)} = kt, \quad (8)$$

где  $k$  – эффективная константа скорости реакции,  $C_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ ,  $C(\text{H}_2\text{O}_2)$  – начальная и текущая молярные концентрации пероксида водорода соответственно.

Одним из наиболее распространённых методов изучения кинетики реакций, сопровождаемых выделением газообразного продукта, является *волюмометрия* (измерение объёма). В рассматриваемом случае количество разложившегося пероксида водорода пропорционально объёму выделившегося кислорода, при этом исходное количество пероксида водорода пропорционально конечному объёму всего выделившегося в опыте кислорода. В результате уравнение (8) можно записать в виде

$$\ln \frac{V_\infty(\text{O}_2)}{V_\infty(\text{O}_2) - V(\text{O}_2)} = kt, \quad (9)$$

где  $V(\text{O}_2)$  – объём кислорода, выделившегося к моменту времени  $t$ ;  $V_\infty(\text{O}_2)$  – объём всего кислорода, выделившегося в опыте; величина  $[V_\infty(\text{O}_2) - V(\text{O}_2)]$  пропорциональна текущей концентрации реагента.

Записав уравнение (9) в линейной форме

$$\ln[V_\infty(\text{O}_2) - V(\text{O}_2)] = \ln V_\infty(\text{O}_2) - kt$$

и построив график в координатах  $\ln[V_\infty(\text{O}_2) - V(\text{O}_2)] = f(t)$ , по тангенсу угла наклона прямой можно определить константу скорости реакции.

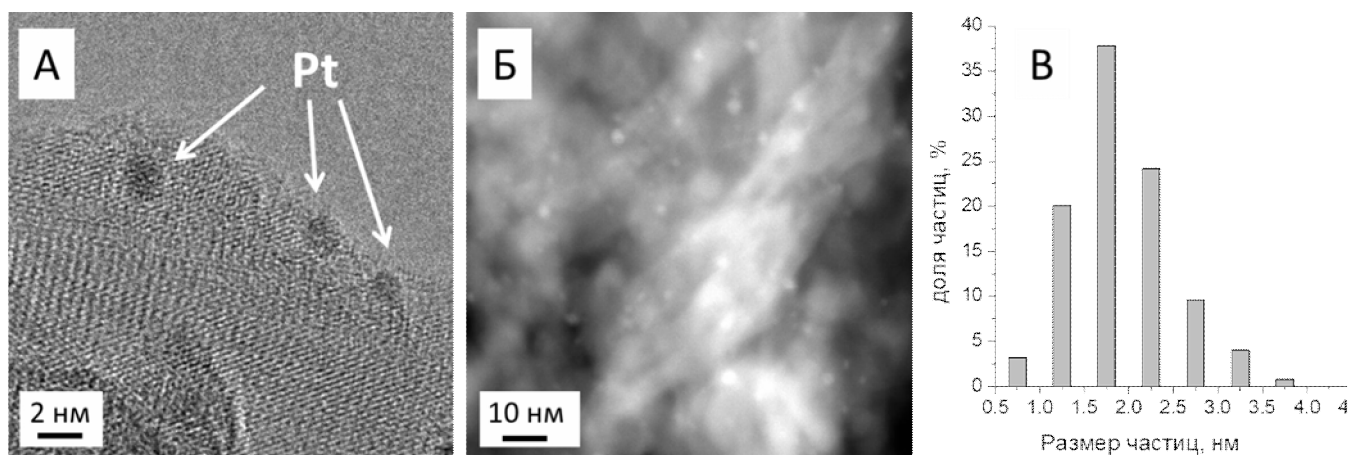
**Цель работы** – определить константы скорости реакции разложения пероксида водорода на платиновом катализаторе при нескольких температурах и рассчитать из этих данных энергию активации реакции.

### **Катализатор разложения пероксида водорода**

В настоящей работе для разложения пероксида водорода предлагается использовать Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, полученный методом адсорбционной пропитки  $\gamma$ -моди-

фикации оксида алюминия раствором  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  с последующим восстановлением платины газообразным водородом. Содержание платины составляет 0.67 масс. %.

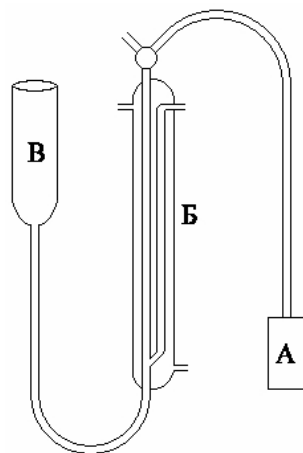
Наночастицы платины на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  хорошо видны на микрофотографиях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии в режиме светлого поля (рис. 5А). В образце катализатора наночастицы Pt равномерно распределены по всей поверхности носителя. Для сравнения на рис. 5Б приведена электронная микрофотография катализатора, полученная с использованием темнопольного кольцевого детектора. В режиме тёмного поля частицы платины, выглядящие как белые точки, равномерно заполняют поверхность образца. Размер частиц платины лежит в интервале от 0.5 до 4 нм, а средний размер составляет 1.9 нм (рис. 5В).



**Рис. 5.** Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии образца 0.67 масс.% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  в режимах светлого (А) и тёмного (Б) поля; распределение частиц Pt по размерам (В)

## Аппаратура

Экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 6, состоит из реактора (А), термостатируемой газовой бюретки (Б) и уравнивающей склянки (В), соединённых между собой гибкими шлангами. Использование уравнивающей склянки позволяет определять объём выделившегося в ходе опыта кислорода при атмосферном давлении. При проведении эксперимента реактор помещают на магнитную мешалку. Скорость перемешивания реакционной смеси устанавливается сотрудником практикума на основании предварительных опытов.



**Рис. 6.** Схема установки для изучения каталитического разложения пероксида водорода

### Порядок проведения эксперимента

Закрепите на штативе мешалки реактор и осторожно опустите в него магнитный якорь. Присоедините к реактору шланги от термостата и газовой бюретки. Установите необходимую температуру термостата (эксперимент проводят при температурах 25, 30, 35 и 40°C). **Включение термостата возможно только после присоединения шлангов к реактору!**

Через 5-10 минут при **закрытом** входном отверстии в реактор проверьте установку на герметичность. Для этого опустите уравнивающую склянку ниже уровня жидкости в бюретке. Если уровни жидкости в бюретке не будут изменяться, значит, система герметична.

На аналитических весах в стеклянном стаканчике взвесьте катализатор (массу катализатора задаёт сотрудник практикума) с точностью до 0.0005 г.

Залейте в реактор 20 мл раствора пероксида водорода с известной концентрацией.

С помощью уравнивающей склянки при **открытом** входном отверстии в реактор установите мениск жидкости в бюретке на нулевом уровне. При измерении объёма уровни жидкости в бюретке и уравнивающей склянке должны оставаться одинаковыми. До начала реакции они должны находиться на нулевой отметке.

Ещё раз проверьте температуру в термостате.

**Следующие действия необходимо провести с особой аккуратностью и точностью!** Быстро (но аккуратно!) засыпьте катализатор в реактор через сухую

стеклянную воронку так, чтобы частицы катализатора не прилипли к стенкам реактора. Быстро и плотно закройте реактор пробкой со шлифом, соединённым с газометрической бюреткой. Включите магнитную мешалку, одновременно с ней включите секундомер. Проведите измерения объёма выделяющегося кислорода во времени, запишите их в таблицу 2. **Все измерения объёма выделяющегося кислорода проводят при выровненных менисках жидкости в бюретке и уравнивающей склянке!** Измерения проводите каждую минуту (при высокой активности катализатора – каждые 30 с) до тех пор, пока в течение как минимум 5 мин объём кислорода не будет увеличиваться, что свидетельствует об окончании реакции.

Аналогичным образом проведите эксперименты при других температурах.

### Запись и обработка результатов эксперимента. Представление результатов работы

Условия эксперимента и результаты измерений объёма выделившегося кислорода представьте в виде таблицы 2.

**Таблица 2.** Результаты эксперимента по каталитическому разложению пероксида водорода на платиновом катализаторе

Масса катализатора (Pt) = ... мг,  $V(\text{H}_2\text{O}_2) = \dots$  мл,  $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = \dots$  М

$t$ , мин	$T_1 = \dots$ °C		$T_2 = \dots$ °C		$T_3 = \dots$ °C		$T_4 = \dots$ °C	
	$V(\text{O}_2)$ , см <sup>3</sup>	$V_\infty(\text{O}_2) - V(\text{O}_2)$ , см <sup>3</sup>	$V(\text{O}_2)$ , см <sup>3</sup>	$V_\infty(\text{O}_2) - V(\text{O}_2)$ , см <sup>3</sup>	$V(\text{O}_2)$ , см <sup>3</sup>	$V_\infty(\text{O}_2) - V(\text{O}_2)$ , см <sup>3</sup>	$V(\text{O}_2)$ , см <sup>3</sup>	$V_\infty(\text{O}_2) - V(\text{O}_2)$ , см <sup>3</sup>
0								
1								
2								
...								
$V_\infty(\text{O}_2)$ , см <sup>3</sup>								

На одном графике постройте по данным таблицы 2 кинетические кривые в виде зависимости объёма выделившегося кислорода от времени при четырёх температурах. Распечатайте их.

Рассчитайте объём кислорода, который выделится при полном разложении пероксида,  $V_\infty(\text{O}_2)$ . Сделать это можно с использованием уравнения состояния

идеального газа:  $V_{\infty}(\text{O}_2) = \frac{n_{\infty}(\text{O}_2)RT}{p} = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)RT}{2p} = \frac{C_0(\text{H}_2\text{O}_2)V(\text{H}_2\text{O}_2)RT}{2p}$ , т.к.

согласно стехиометрическому уравнению число молей выделившегося кислорода в два раза меньше количества разложившегося пероксида:  $n(\text{O}_2) = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}$ . В приведённой формуле  $p$  – атмосферное давление, составляющее примерно 1 атм. Точное значение давления можно определить по барометру в помещении практикума. Обратите внимание на то, что все величины должны иметь соответствующие размерности. Запишите полученные значения  $V_{\infty}(\text{O}_2)$  в табл. 2.

Чтобы удостовериться, что реакция протекает по первому (или близкому к первому) порядку, необходимо построить экспериментальные зависимости объёма от времени в полулогарифмических координатах  $\ln[V_{\infty}(\text{O}_2) - V(\text{O}_2)] = f(t)$ , соответствующих линейной зависимости реакции первого порядка (см. таблицу 1 и уравнение (9)), и убедиться в линейности полученных графиков. Проведите линейную аппроксимацию начальных линейных участков построенных зависимостей и по тангенсу угла наклона определите значения константы скорости при четырёх температурах. Запишите полученные величины в табл. 3. Распечатайте графики.

**Таблица 3.** Кинетические параметры реакции каталитического разложения пероксида водорода

$T, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$\frac{1}{T}, \text{K}^{-1}$	$k, \text{мин}^{-1}$	$\ln k$	$E_A, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
					... ± ...

Из полученной зависимости констант скорости от температуры определите значение энергии активации. Для этого 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  $\Delta E_A = \pm \Delta B \cdot R = \pm \tau \cdot S_B \cdot R$ , где  $\tau$  – коэф-

фициент Стьюдента. Рассчитанное значение запишите в табл. 3. Подробнее статистическая обработка данных описана в Приложении в конце настоящего пособия, там же приведены значения коэффициента Стьюдента. Распечатайте график.

***Дополнительное задание – определение порядка реакции разложения пероксида водорода на платиновом катализаторе дифференциальным методом.***

Исходя из полученных экспериментальных данных можно определить порядок исследуемой реакции и убедиться, что он действительно близок к первому.

С одной стороны, скорость реакции разложения пероксида водорода может быть записана как скорость выделения газообразного кислорода:

$$r = \frac{dV_{\text{O}_2}}{dt} \approx \frac{\Delta V_{\text{O}_2}}{\Delta t}. \quad (10)$$

С другой стороны, согласно основному постулату химической кинетики скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующего вещества в степени, равной порядку реакции. Как уже отмечалось выше, количество разложившегося пероксида водорода пропорционально объёму выделившегося кислорода, при этом исходное количество пероксида водорода пропорционально конечному объёму всего выделившегося в опыте кислорода. В таком случае скорость исследуемой реакции можно записать в виде:

$$r = k[V_{\infty}(\text{O}_2) - V(\text{O}_2)]^n, \quad (11)$$

где  $n$  – порядок реакции.

Приравнивая друг другу соотношения (10) и (11)

$$\frac{\Delta V_{\text{O}_2}}{\Delta t} = k[V_{\infty}(\text{O}_2) - V(\text{O}_2)]^n \quad (12)$$

и логарифмируя выражение (12), получаем уравнение в линейной форме:

$$\ln\left(\frac{\Delta V_{\text{O}_2}}{\Delta t}\right) = \ln k + n \ln[V_{\infty}(\text{O}_2) - V(\text{O}_2)].$$

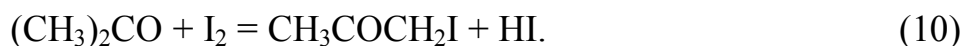
Для определения порядка реакции постройте по экспериментальным данным при всех температурах графики зависимостей  $\ln\left(\frac{\Delta V_{\text{O}_2}}{\Delta t}\right) = f[V_{\infty}(\text{O}_2) - V(\text{O}_2)]$  и аппроксимируйте их прямыми линиями. По тангенсу угла наклона определите порядок реакции и убедитесь в том, что он близок к первому.

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

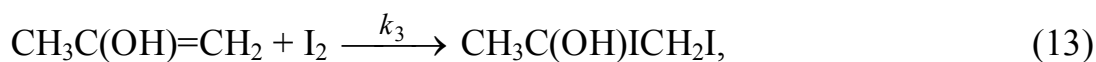
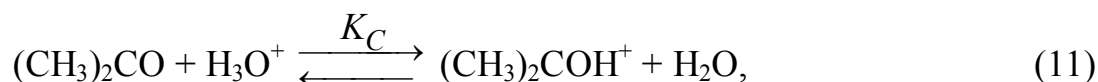
1. Дайте определение гетерогенного катализа. Приведите примеры гетерогенных катализаторов.
2. Запишите определение скорости гетерогенной каталитической реакции.
3. Перечислите основные стадии гетерогенной каталитической реакции.
4. Что такое нанесённые катализаторы? В чём их особенности? Для чего их готовят?
5. Какой метод использован Вами в данной задаче для определения константы скорости реакции? В чём он заключается?
6. Почему найденные константы скорости являются эффективными, а не истинными?
7. Изобразите на графике в координатах уравнения Аррениуса зависимость эффективной константы скорости гетерогенной каталитической реакции от температуры. Объясните появление излома на этой кривой.
8. Проанализировав полученное значение энергии активации, предположите, какая стадия – диффузионная или кинетическая – является лимитирующей в изученной реакции? Если реакция протекает в кинетической области, оцените активность катализатора как отношение константы скорости к количеству платины в использованной навеске.
9. Найдите в справочнике значение энергии активации реакции разложения пероксида водорода в отсутствие катализатора. Рассчитайте, во сколько раз увеличилась скорость реакции в присутствии платинового катализатора при 25°C.

## Задача 2. Определение кинетических параметров реакции иодирования ацетона в кислой среде

Реакция иодирования ацетона соответствует уравнению



На скорость реакции влияют рН раствора и присутствие в нём посторонних электролитов. В водных растворах сильных кислот реакция иодирования ацетона включает следующие кинетически значимые стадии:



Как видно из этой схемы, иодированию подвергается не сам исходный ацетон, а его енольная форма (уравнение (13)). Именно образование енольной формы и ускоряется кислотой (уравнения (11) и (12)), которая является катализатором всего процесса иодирования ацетона.

Общая скорость реакции определяется скоростью лимитирующей стадии (12):

$$r = k_2 [(\text{CH}_3)_2\text{COH}^+] [\text{H}_2\text{O}]. \quad (15)$$

Концентрация протонированной формы ацетона  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}^+$  может быть определена из условия квазиравновесия стадии (11):

$$[(\text{CH}_3)_2\text{COH}^+] = K_C \frac{[(\text{CH}_3)_2\text{CO}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad (16)$$

где  $K_C$  – константа равновесия стадии (11), предшествующей лимитирующей.

Из соотношений (15) и (16) получаем окончательное уравнение для скорости реакции:

$$r = k_2 K_C [(\text{CH}_3)_2\text{CO}][\text{H}_3\text{O}^+] = k [(\text{CH}_3)_2\text{CO}][\text{H}_3\text{O}^+], \quad (17)$$

где  $k = k_2 K_C$  – эффективная константа скорости.

При экспериментальном определении кинетических параметров реакции иодирования ацетона необходимо учитывать несколько дополнительных факторов.



При высоких исходных концентрациях ацетона и больших степенях его превращения довольно значительным может быть вклад автокаталитического процесса за счёт возрастающей концентрации HI (уравнение (14)) и, следовательно, ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  (для иодоводородной кислоты  $pK_a$  составляет около  $-10$ ), и этот вклад должен быть учтён. Также необходимо учитывать, что общая концентрация ионов гидроксония в реакционной среде не будет оставаться постоянной, а будет складываться из концентрации первоначально взятого катализатора (например, HCl) и концентрации HI, образующейся в ходе реакции. Поэтому при экспериментальном определении кинетических параметров общая концентрация ионов гидроксония не включается в выражение для эффективной константы скорости в уравнении (17).

В соответствии со стехиометрическим уравнением реакции количество молей образующихся иодацетона и HI равно количеству молей прореагировавших иода и ацетона. Таким образом, уравнение (17) можно переписать, выразив текущие концентрации ацетона и ионов гидроксония через начальные концентрации реагентов и текущую концентрацию продуктов  $x$ :

$$r = -\frac{d([\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k([\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0 - x)([\text{H}_3\text{O}^+]_0 + x), \quad (18)$$

где  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0$  – начальная концентрация ацетона,  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$  – концентрация катализатора (кислоты),  $x$  – текущая концентрация иодацетона (или HI), равная убыли концентрации ацетона или иода,  $k$  – эффективная константа скорости.

После разделения переменных и интегрирования выражения (18) в пределах от 0 до  $x$  и от 0 до  $t$  получаем:

$$kt = \frac{1}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0 + [\text{H}_3\text{O}^+]_0} \ln \frac{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0 \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+]_0 + x)}{[\text{H}_3\text{O}^+]_0 \cdot ([\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0 - x)}. \quad (19)$$

На практике реакцию иодирования ацетона в водных растворах проводят при большом избытке ацетона, т.к. второй реагент – кристаллический иод – плохо растворим в таких средах. Таким образом, на протяжении всего времени проведения реакции  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0 \gg x$ . Кроме того, концентрация добавляемой кислоты как катализатора обычно невелика, так что  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0 \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_0$ . В этом случае значения константы скорости определяют по начальной скорости реакции. Выражение (18) для начальной скорости можно переписать в виде уравнения:

$$r_0 = \left( \frac{dx}{dt} \right)_{t=0} = k \cdot [\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_0.$$

Поскольку начальные концентрации ацетона и кислоты известны, то экспериментально определяют значение производной  $\left( \frac{dx}{dt} \right)_{t=0}$ , экстраполируя опытные данные  $x(t)$  к точке  $(x=0)_{t=0}$ , и рассчитывают величину константы скорости  $k$ :

$$k = \frac{r_0}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_0}. \quad (20)$$

Определение кинетической кривой  $x(t)$  проводят, регистрируя убыль концентрации иода, так как окраска реакционной смеси зависит от его концентрации. Для этого измеряют оптическую плотность реакционной смеси  $D$  через определённые промежутки времени при длине волны 490 нм. **Закон светопоглощения Бугёра–Ламберта–Бёра** устанавливает прямую пропорциональную зависимость между концентрацией вещества и измеряемой оптической плотностью в полосе его поглощения:

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda C l,$$

где  $D$  – оптическая плотность;  $I_0$  – интенсивность падающего света;  $I$  – интенсивность света, прошедшего через образец;  $\varepsilon_\lambda$  – коэффициент молярного поглощения (экстинкции) при длине волны  $\lambda$ ;  $C$  – концентрация вещества;  $l$  – толщина поглощающего слоя.

В соответствии со стехиометрическим уравнением реакции (10), убыли концентрации ацетона и иода равны между собой и могут быть рассчитаны по формуле

$$x = \frac{D_0 - D}{D_0} \cdot [\text{I}_2]_0, \quad (21)$$

где  $[\text{I}_2]_0$  – начальная концентрация иода в реакционной смеси,  $D_0$  – оптическая плотность реакционной смеси в начальный момент времени (при  $t = 0$ ).

Необходимо заметить, что точность расчётов константы скорости реакции зависит от точности приготовления исходных растворов реагентов, измерения оптической плотности и температуры реакционной смеси.

**Цель работы** – определить константы скорости реакции иодирования ацетона в кислой среде при различных температурах и рассчитать из этих данных энергию активации.

### Аппаратура

Измерения оптической плотности проводят при длине волны 490 нм на спектрофотометре «Jenway 6310», внешний вид которого представлен на рис. 7. Справа находится кюветное отделение, слева – дисплей текущего состояния и кнопки управления.



**Рис. 7.** Спектрофотометр «Jenway 6310»

### Порядок проведения эксперимента

Кинетика реакции иодирования ацетона исследуется при трёх температурах: 25, 35 и 45°C.

В трёх мерных колбах на 100 мл приготовьте одинаковые растворы, содержащие 2 мл 0.1 М раствора  $I_2$  в 4%-ом (масс.) растворе KI и 8 мл 1 М раствора HCl, доведите до метки дистиллированной водой и перемешайте. Подвесьте колбы в проволочных креплениях в термостаты, в которых предварительно установите соответствующие температуры (25, 35 и 45°C). Время нагрева раствора до заданной температуры составляет 10-15 мин. Эксперименты при 25 и 35°C проводят одновременно. По окончании реакции при 35°C проводят эксперимент при 45°C.

Для измерения начальной оптической плотности  $D_0$  из колбы, в которой реакция будет проводиться при температуре  $25^\circ\text{C}$ , отберите примерно 3-5 мл раствора в кювету. Запишите в таблицу 4 значение  $D_0$ . **Вылейте содержимое кюветы обратно в колбу!** Аналогичным образом измерьте значения  $D_0$  при  $35$  и  $45^\circ\text{C}$ .

**Внимание! Приготовление реакционной смеси и измерения оптической плотности надо проводить как можно быстрее. Кроме того, все манипуляции с растворами при измерениях следует проводить, затрачивая, по возможности, одинаковое время на отбор проб и измерения для каждого значения температуры.**

Для инициирования реакции добавьте в колбу при температуре  $25^\circ\text{C}$  1 мл ацетона (плотность ацетона  $0.791 \text{ г}\cdot\text{мл}^{-1}$ ), одновременно включите секундомер и тщательно перемешайте содержимое колбы. Отберите пробу и повесьте колбу обратно в термостат. Измерьте оптическую плотность  $D$ , запишите её значение в таблицу 4. После измерения сливайте пробу в банку для слива. Таким образом проводите измерения каждые 10 минут. Всего проведите 8-10 измерений.

Примерно через 2-3 минуты после начала реакции в колбе при температуре  $25^\circ\text{C}$  добавьте 1 мл ацетона и в колбу при  $35^\circ\text{C}$ , одновременно включив второй секундомер. Перемешайте содержимое колбы. Отберите пробу и повесьте колбу обратно в термостат. Измерьте оптическую плотность, вылейте содержимое кюветы в банку для слива. Таким образом проводите измерения каждые 5 минут.

После окончания измерений при  $25$  и  $35^\circ\text{C}$  проведите измерения при  $45^\circ\text{C}$ . Для этого добавьте 1 мл ацетона в колбу при  $45^\circ\text{C}$ , одновременно включите секундомер, тщательно перемешайте содержимое колбы. Отберите пробу и повесьте колбу обратно в термостат. Измерьте оптическую плотность и вылейте содержимое кюветы в банку для слива. Таким образом проводите измерения каждые 2 минуты.

Заполните таблицу 4, рассчитав убыль концентрации иода по формуле (21) при всех температурах.

**Таблица 4.** Результаты эксперимента по иодированию ацетона в кислой среде

$$[I_2]_0 = \dots \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$T_1 = 25^\circ\text{C}$			$T_2 = 35^\circ\text{C}$			$T_3 = 45^\circ\text{C}$		
$t$ , мин	Оптическая плотность $D$	Убыль концентрации иода $x$ , моль·л <sup>-1</sup>	$t$ , мин	Оптическая плотность $D$	Убыль концентрации иода $x$ , моль·л <sup>-1</sup>	$t$ , мин	Оптическая плотность $D$	Убыль концентрации иода $x$ , моль·л <sup>-1</sup>
0	$D_0 =$		0	$D_0 =$		0	$D_0 =$	
10			5			2		
20			10			4		
30			15			6		
...			...			...		

**Запись и обработка результатов эксперимента.  
Представление результатов работы**

Постройте кинетические кривые в виде зависимости  $D = f(t)$  при трёх температурах. Для расчёта константы скорости необходимо при всех температурах определить начальные скорости реакции  $r_0 = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0}$ . Для этого постройте график зависимости  $x(t)$ , состоящий из трёх кинетических кривых. По тангенсу угла наклона начальных линейных участков определите начальные скорости реакции при трёх температурах (раздел, посвящённый статистической обработке данных, приведён в Приложении). Запишите их значения в таблицу 5. Распечатайте график. Рассчитайте константы скорости по формуле (20) и запишите их в табл. 5.

**Таблица 5.** Результаты расчёта начальных скоростей и значений константы скорости иодирования ацетона в кислой среде

$T$ , °C	$T$ , К	$\frac{1}{T}$ , К <sup>-1</sup>	Начальная концентрация ацетона $[C_3H_6O]_0$ , М	Начальная концентрация кислоты $[HCl]_0$ , М	Начальная скорость $v_0$ , моль·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	Константа скорости $k$ , л·моль <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	$\ln k$
$E_A = \dots \pm \dots \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$							

Постройте график зависимости константы скорости от температуры в Аррениусовских координатах:  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . 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  $\Delta E_A = \pm \Delta B \cdot R = \pm \tau \cdot S_B \cdot R$ , где  $\tau$  – коэффициент Стьюдента. Рассчитанное значение запишите в табл. 5. Более подробно статистическая обработка данных описана в Приложении в конце настоящего пособия, там же приведены значения коэффициента Стьюдента. Распечатайте график.

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

1. Сформулируйте постулат о лимитирующей стадии. В записанном Вами механизме изучаемой реакции укажите лимитирующую стадию.
2. В чём заключается причина влияния катализатора на скорость химической реакции? Оказывает ли катализатор влияние на положение равновесия реакции? Может ли катализатор изменить выход продукта?
3. Как изменится скорость химической реакции в присутствии катализатора по сравнению с некаталитической реакцией при уменьшении энергии активации на  $50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ?
4. Дайте определение кислотно-основного катализа и приведите его классификацию согласно подразделению кислот и оснований на кислоты и основания Аррениуса, Брэнстеда и Льюиса. К какому типу кислотно-основного катализа относится исследованная Вами реакция?
5. Запишите схему специфического кислотного катализа, укажите лимитирующую стадию процесса, приведите примеры.
6. При каком условии определения скорости реакции –  $r = \pm \frac{dC}{dt}$  и  $r = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$  (где  $C$  – концентрация в молях на единицу объёма  $V$ ,  $n$  – число молей вещества) – эквивалентны?

7. Что такое истинная энергия активации? Какова размерность энергии активации? Какие значения она может принимать? Может ли энергия активации быть нулевой, отрицательной?
8. Истинную или эффективную энергию активации Вы определили в задаче?
9. Зависят ли энергия активации и  $k_0$  (предэкспонента в уравнении Аррениуса) от температуры?
10. Какие ещё методы определения энергии активации (кроме использованного в данной задаче) Вам известны? Опишите их.

## 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.

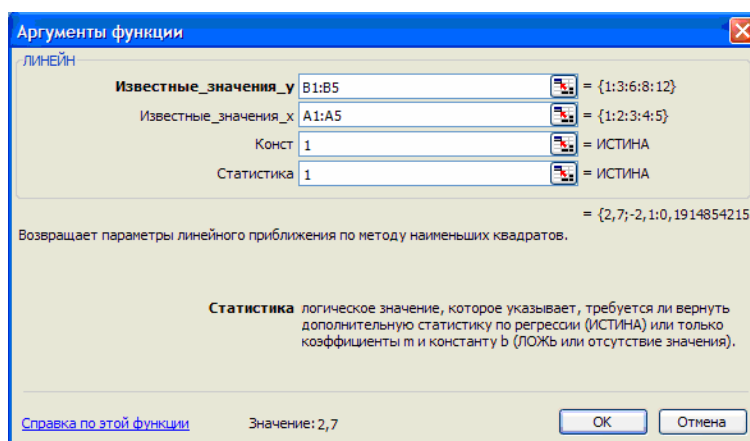
Для *аппроксимации полученной зависимости прямой линией* выполните следующее.

- 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
		0,985135	0,60553
$R^2$			$S_Y$

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  $\pm \tau_S \cdot S_B \cdot R$ .

### Литература

1. Б.В. Романовский. Основы химической кинетики. М.: «Экзамен», 2006, 415 с.
2. Б.В. Романовский. Основы катализа. М.: «Бином», 2014, 172 с.
3. И.А. Семиохин, Б.В. Страхов, А.И. Осипов. Кинетика химических реакций. М.: изд-во Московского университета, 1995, 351 с.
4. В.М. Байрамов. Основы химической кинетики и катализа. М.: «Академия», 2003, 256 с.
5. Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М.: «Высшая школа», 1984, 463 с.
6. Практикум по физической химии. Кинетика и катализ. Электрохимия. Под ред. Лунина В.В., Агеева Е.П. М.: «Академия», 2012, 304 с.