

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет



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

Задачи практикума по физической химии
Кинетика реакций в растворах

МОСКВА 2020

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

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

Задачи практикума по физической химии
Кинетика реакций в растворах

**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
II. Экспериментальная часть	18
Лабораторная установка РМС-7 «Кинетика-2»	18
Задача 1. Исследование кинетики гомогенной реакции окисления йодид-иона персульфатом	21
Задача 2. Определение энергии активации реакции окисления йодид-иона персульфатом	27
Задача 3. Определение энергии активации реакции разложения комплексного иона триоксалатоманганата (III)	32
Приложение 1. Статистическая обработка экспериментальных данных	38
Приложение 2. Кинетические параметры реакции $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$	43
Литература	44

I. Теоретическое введение

Химическая кинетика – это раздел физической химии, в котором изучаются скорости и механизмы химических реакций и влияние различных факторов (температура, давление, концентрация реагирующих веществ, присутствие катализаторов и т.д.) на скорость их протекания.

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

Важнейшей количественной кинетической характеристикой химической реакции является её скорость. Под **скоростью реакции** по веществу обычно 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 (закрытая система), 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 следует записать в виде:

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

где ν_i и ν'_j – стехиометрические коэффициенты исходных веществ A_i и продуктов реакции A'_j соответственно.

Для элементарных химических реакций наиболее корректным является следующее определение скорости: это число элементарных актов, происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства. При этом число элементарных актов обычно выражают не в абсолютных единицах, а в молях. Реакцион-

ным пространством может быть не только объём, но и поверхность, как, например, в гетерогенном катализе. Скорость гетерогенной каталитической реакции, по определению, есть изменение количества реагента или продукта в единицу времени на единицу площади поверхности катализатора:

$$r_S = \pm \frac{1}{S} \frac{dn}{dt},$$

где S – общая площадь поверхности катализатора, на которой происходит химическая реакция.

Скорость реакции часто выражают либо в моль·л⁻¹·с⁻¹ (М·с⁻¹), либо в моль·м⁻²·с⁻¹.

Скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ, температуры, давления; для реакции, протекающей в растворе, – от свойств растворителя, рН среды и других факторов.

Прямых экспериментальных методов, позволяющих непосредственно измерять число элементарных актов, не существует, и поэтому чаще всего концентрации веществ и их изменение во времени оказываются единственным источником информации о реакционной системе и её временной эволюции. Кривая, изображающая зависимость концентрации какого-либо вещества от времени в ходе процесса химического превращения, носит название *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.

Уравнение, описывающее зависимость скорости процесса от концентраций компонентов реакционной смеси, $r = f(C_1, C_2, \dots, C_k)$, называется *кинетическим уравнением* процесса.

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

$$r = kC_A^a C_B^b, \quad (1)$$

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 общей молекулярности. Если скорость реакции выражена в $\text{М} \cdot \text{с}^{-1}$, а концентрация в М, то для мономолекулярной реакции размерность k соответствует с^{-1} , для бимолекулярной – $\text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, для тримолекулярной – $\text{М}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Для любой элементарной реакции константа скорости является её фундаментальной характеристикой, зависящей только от температуры.

Уравнение (1) является математическим выражением **фундаментального кинетического закона действующих масс**, или **основного постулата химической кинетики**. Впервые этот закон был сформулирован в 1864 г. норвежскими химиком П. Вааге (1833-1900) и математиком К.М. Гульдбергом (1836-1902) на основании анализа математического выражения для соотношения равновесных концентраций продуктов и реагентов обратимой химической реакции, т.е. термодинамического закона действующих масс. Когда были введены представления об элементарных и

сложных химических реакциях, область применимости основного постулата химической кинетики была ограничена только элементарными реакциями.

В то же время степенное уравнение типа (1) стали широко использовать для аппроксимации опытных данных, т.е. для приближённого описания экспериментальной зависимости скорости сложных реакций от концентраций. Например, для сложной реакции $\nu_1 A + \nu_2 B = \nu_3 C + \nu_4 D$ наблюдаемую скорость, определённую по убыли концентрации реагентов А или В или по росту концентрации продуктов С и D, обычно представляют в виде

$$r_{\text{эксп}} = k_{\text{эксп}} C_A^\alpha C_B^\beta, \quad (2)$$

где α и β – показатели степени при текущих концентрациях, которые были названы немецким физико-химиком В.Ф. Оствальдом (1853-1932) *порядками реакции* по веществам А и В. Общий кинетический 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. Величины порядков реакции, которые определяют из экспериментальных данных, дают очень ценную, хотя и качественную информацию о том, каков характер изучаемого процесса: относится ли он к сложным реакциям или его можно считать элементарной реакцией. Для элементарных реакций порядок по концентрации реагента тождественен молекулярности по этому реагенту, которая может быть только целым положительным числом, не превышающим 2. Если экспериментально установленный порядок реакции не является целочисленным, то исследуемая реакция должна быть, безусловно, отнесена к сложным. В то же время обратное утверждение часто оказывается ошибочным.

Коэффициент пропорциональности в уравнении (2) – *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.

Рассмотрим основные **методы определения порядка реакции и констант скорости**. Предварительно отметим, что можно определять как порядок реакции по одному из реагирующих веществ, так и общий порядок реакции. Для определения порядка реакции *по одному из веществ* часто применяют классический «метод изолирования» Оствальда. Например, для определения порядка по веществу А в реакции взаимодействия А и В концентрация вещества В берётся в большом избытке, чтобы пренебречь её изменением в ходе реакции. В таком случае скорость реакции будет пропорциональна концентрации А, а константа скорости будет эффективной величиной, в которую входит концентрация В:

$$r = kC_A^\alpha C_B^\beta = k'C_A^\alpha.$$

Для определения *общего порядка* реакции используется следующий подход: реагенты берутся в количествах, соответствующих стехиометрическим коэффициентам в реакции. Например, если в реакции взаимодействия А и В стехиометрические коэффициенты равны единице, то, взяв равные концентрации этих веществ $C_A = C_B = C$, можно найти суммарный порядок $\alpha + \beta$:

$$r = kC_A^\alpha C_B^\beta = kC^{\alpha+\beta}.$$

Методы определения порядка реакции и константы скорости можно подразделить на *интегральные* и *дифференциальные*.

К группе *интегральных методов* относятся все методы, основанные на использовании интегральных форм кинетических уравнений соответствующих порядков.

1) *Метод подбора (подстановки)* заключается в подстановке экспериментальных данных в кинетические уравнения различных порядков и выяснении, какое из этих уравнений приводит к постоянному значению константы скорости. В табл. 1

приведены в дифференциальной и интегральной форме уравнения для необратимых реакций целочисленных порядков, а также величины времени полупревращения $\tau_{1/2}$, которые являются важными кинетическими характеристиками химической реакции (характеристическими временами) и часто используются при сопоставлении скоростей различных процессов.

Таблица 1. Кинетические уравнения необратимых реакций целочисленных порядков

Порядок реакции	Уравнения для скорости	Результаты интегрирования	$\tau_{1/2}$
0	$-\frac{dC_A}{dt} = k_0$	$C_{A0} - C_A = k_0 t$	$\frac{C_{A0}}{2k_0}$
1	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$	$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 t$	$\frac{\ln 2}{k_1}$
2	$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k_2 t$	$\frac{1}{C_{A0} k_2}$
3	$-\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_A^3$	$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} = 2k_3 t$	$\frac{3}{2C_{A0}^2 k_3}$
α	$-\frac{dC_A}{dt} = k_\alpha C_A^\alpha$	$\frac{1}{C_A^{\alpha-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{\alpha-1}} = (\alpha-1)k_\alpha t$	$\frac{2^{\alpha-1} - 1}{k_\alpha (\alpha-1) C_{A0}^{\alpha-1}}$

Например, изучая какую-нибудь реакцию, сначала предполагаем, что эта реакция первого порядка (как показывает опыт, большинство реакций описываются порядками, близкими к первому), и используем уравнение $\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 t$. Если величина константы скорости, рассчитанная по этому уравнению, остаётся постоянной (колеблется около некоторого среднего значения), то исследуемая реакция отвечает первому порядку. Если значение константы монотонно уменьшается, то порядок реакции больше 1, и надо использовать уравнения реакций более высоких порядков. Если же значение константы монотонно увеличивается, то порядок реакции меньше 1.

Наряду с алгебраической интерпретацией этот способ имеет и графическое решение, состоящее в построении экспериментальной зависимости $C = f(t)$ в определённой системе координат (рис. 1), наличие линейности в которой подтверждает правильность выбора порядка.

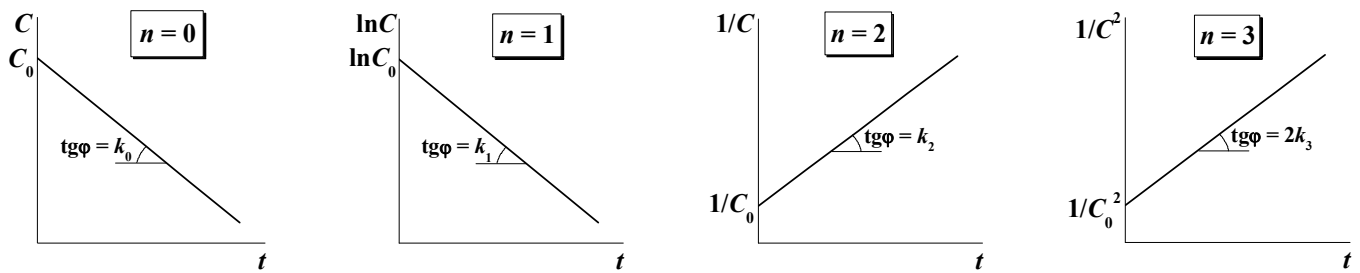


Рис. 1. Линейные координаты для реакций различных целочисленных порядков

Ограничение данного метода состоит в том, что он может быть использован только для определения целочисленных порядков реакций. Кроме того, для определения порядка реакции и константы скорости этим методом желательно наличие полной кинетической кривой (с большой степенью превращения вещества).

2) *Метод характеристических времён* (метод Оствальда–Нойеса¹) может быть также отнесён к группе интегральных методов. Он основан на исследовании соотношений между начальной концентрацией исходного вещества и временем превращения определённой его доли в продукт. Пусть начальная концентрация вещества А равна C_{A0} , а его текущая концентрация составляет C_A . Тогда $\lambda = \frac{C_A}{C_{A0}}$ – это доля оставшегося непрореагировавшего вещества, а $1 - \lambda$ – доля прореагировавшего вещества в системе к моменту времени $\tau_{1-\lambda}$:

$$\tau_{1-\lambda} = \frac{1}{k_\alpha(\alpha-1)C_{A0}^{\alpha-1}} \left(\frac{1}{\lambda^{\alpha-1}} - 1 \right), \quad (3)$$

где α – порядок реакции по веществу. Например, если в реакции израсходовано 75% вещества, то времени превращения вещества на $\frac{3}{4}$ ($\tau_{3/4}$) соответствует концентрация оставшегося вещества $C_A = \frac{1}{4}C_{A0}$, а доля непрореагировавшего вещества $\lambda = \frac{1}{4}$.

Возможна как графическая, так и алгебраическая интерпретации метода. В первом случае производят логарифмирование уравнения (3)

$$\ln \tau_{1-\lambda} = \ln \left\{ \frac{1}{k_\alpha(\alpha-1)} \left(\frac{1}{\lambda^{\alpha-1}} - 1 \right) \right\} - (\alpha-1) \ln C_{A0}$$

¹ Артур Амос Нойес (1866-1936) – американский химик и педагог, ученик Оствальда.

и строят график зависимости $\ln \tau_{1-\lambda}$ от $\ln C_{A0}$ (рис. 2), тангенс угла наклона анализируемой прямой равен $\alpha - 1$.

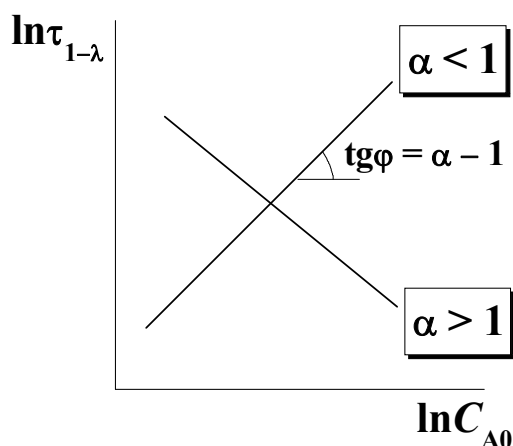


Рис. 2. Графический вариант определения порядка реакции в методе Оствальда–Нойеса

Во втором случае для вычисления порядка реакции необходимы экспериментальные данные как минимум для двух измеренных значений времени превращения в продукт на одну и ту же долю при двух различных исходных концентрациях. Для вычисления порядка реакции используют уравнение:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{\tau_1}{\tau_2}\right)}{\ln\frac{C_{A0(2)}}{C_{A0(1)}}} + 1.$$

Частным случаем этого метода является определение порядка по зависимости периода полупревращения $\tau_{1/2}$ от концентрации исходного вещества C_{A0} .

Этот метод позволяет определять не только целочисленные, но и дробные порядки. Однако постановка эксперимента предполагает получение хотя бы двух кинетических кривых с разными начальными концентрациями вещества.

Для приближённой оценки порядка реакции α можно иногда использовать два разных характеристических времени процесса, например: $\tau_{1/2} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{k_{\alpha}(\alpha - 1)C_{A0}^{\alpha-1}}$

и $\tau_{3/4} = \frac{4^{\alpha-1} - 1}{k_{\alpha}(\alpha - 1)C_{A0}^{\alpha-1}}$, отношение которых приводит к уравнению

$\alpha = 1 + \frac{\ln\left(\frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} - 1\right)}{\ln 2}$. Последний способ даёт лишь приближённую оценку порядка реакции всего по двум точкам экспериментальной кинетической кривой.

Дифференциальный метод (метод Вант-Гоффа) определения порядка реакции и константы скорости состоит в представлении кинетических данных в логарифмических координатах $\ln r = \ln k + \alpha \ln C_A$. Порядок реакции находят либо алгебраическим путём, зная минимум два значения скорости и соответствующие им два значения концентрации:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)}{\ln\left(\frac{C_{A1}}{C_{A2}}\right)},$$

либо графически, строя зависимости $\ln r$ от $\ln C_A$ (рис. 3) и по тангенсу угла наклона определяя порядок α , а по отрезку, отсекаемому на оси ординат, $-\ln k$.

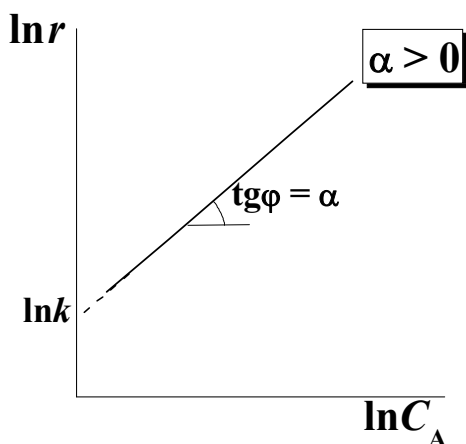


Рис. 3. Графический вариант определения порядка реакции и константы скорости в методе Вант-Гоффа

Этим методом можно определить, в принципе, любой порядок реакции. Когда определение текущих концентраций C_A с достаточной точностью затруднено, повысить надёжность метода можно, используя данные о зависимости начальной скорости от начальной концентрации реагента (метод начальных скоростей), однако

для этого в результате эксперимента необходимо получить несколько кинетических кривых с разными начальными концентрациями. Несовпадение порядка реакции, найденного по начальным участкам нескольких кинетических кривых и по одной кривой при разных временах, объясняется влиянием автокатализа или ингибирования, т.е. сложным характером протекания реакции.

Влияние температуры на скорость химической реакции

Одним из самых важных факторов, оказывающих влияние на скорость химических реакций, является температура, поэтому остановимся на этом вопросе подробнее. 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). Обсуждая зависимость константы равновесия от температуры (уравнение изохоры химической

реакции) $\left(\frac{d \ln K_C}{dT}\right)_V = \frac{\Delta U^0}{RT^2}$ и полагая, что K_C представляет собой отношение

констант скорости прямой и обратной реакций $K_C = \frac{k_1}{k_{-1}}$, Вант-Гофф представил

обе части уравнения изохоры в виде $\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_{-1}}{RT^2}$, т.е. разности

двух уравнений общего вида $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} + \text{const}$. Экспериментально было уста-

новлено, что $\text{const} = 0$. Так впервые была получена зависимость константы скорости

от температуры (в дифференциальной форме): $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$.

Вант-Гофф не придавал величине E какого-то особого физического смысла. Это было сделано шведским физико-химиком С.А. Аррениусом (1859-1927), чье имя впоследствии получило уравнение, выражающее зависимость константы скорости от температуры.

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. Представление об энергии активации как потенциальном барьере, который должны преодолеть реагирующие молекулы, чтобы превратиться в продукты, иллюстрирует рис. 4.

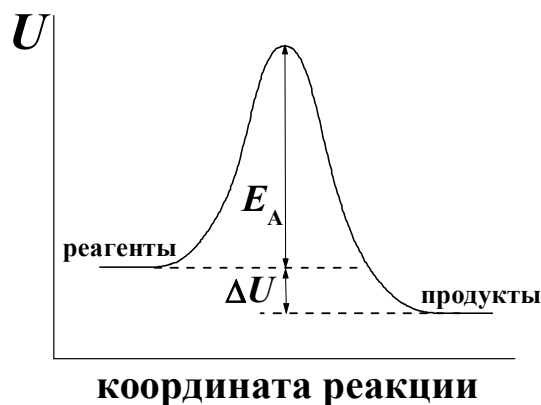


Рис. 4. Схема энергетических переходов в химической реакции

При выводе уравнения зависимости константы скорости от температуры Аррениусом были сделаны следующие предположения.

- 1) В реакцию $A \xrightarrow{k} B$ вступают не все молекулы, а только те, которые находятся в особой активной форме – активные молекулы A^* . Частицы A^* образуются из A эндотермически, при поглощении энергии $E_A = \Delta U^*$. Доля активных частиц невелика и приближённо соответствует множителю Больцмана $\frac{[A^*]}{[A]} \approx e^{-\frac{E_A}{RT}}$.
- 2) Образование активной формы является обратимой реакцией, активные и неактивные молекулы во время реакции находятся между собой в равновесии. Превращение активной формы в продукт по реакции $A \xrightleftharpoons{K_C} A^* \xrightarrow{k^*} B$ происходит относительно медленно, вследствие чего равновесная концентрация A^* успевает восстановиться и её можно выразить через константу равновесия $K_C = \frac{[A^*]}{[A]}$.
- 3) Скорость превращения активных частиц A^* в продукт не зависит от температуры, а определяется только их равновесной концентрацией. (Роль температуры, таким образом, сводится к увеличению концентрации активных молекул.)

Учитывая все эти допущения, скорость реакции можно записать в виде: $r = k[A] = k^*[A^*] = k^*K_C[A]$, тогда $k = k^*K_C$. Логарифмируя это соотношение и дифференцируя его по температуре с учётом последнего допущения, находим, что

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_C}{dT}. \text{ Используя уравнение изохоры Вант-Гоффа } \frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U^*}{RT^2} = \frac{E_A}{RT^2},$$

получаем *дифференциальную форму уравнения Аррениуса*: $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$. В ре-

зультате интегрирования этого уравнения в частном случае, когда E_A не зависит от температуры (в относительно небольшом интервале), получаем *интегральную форму* этого уравнения:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}. \quad (4)$$

Это уравнение содержит два параметра: предэкспоненциальный множитель k_0 и энергию активации E_A , которые не зависят от температуры. Множитель k_0 имеет размерность константы скорости, зависящую от порядка реакции; энергия активации – размерность энергии (кДж·моль⁻¹ или ккал·моль⁻¹).

Рассмотрим методы определения энергии активации.

1) *Метод, использующий зависимость константы скорости от температуры.* Этот метод предполагает знание кинетического уравнения для определения численных значений констант скорости при разных температурах. Он позволяет определить не только энергию активации, но и предэкспоненциальный множитель.

На основании уравнения (4), преобразованного в результате логарифмиро-

вания в $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$, строится график зависимости в координатах $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$

(рис. 5). Тангенс угла наклона прямой равен $-\frac{E_A}{R}$; отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует $\ln k_0$.

2) *Метод начальных скоростей.* Этот метод основан на определении начальных скоростей реакции при разных температурах, но с фиксированными начальными концентрациями реагентов: $r_0 = kC_{A0}^\alpha C_{B0}^\beta$.

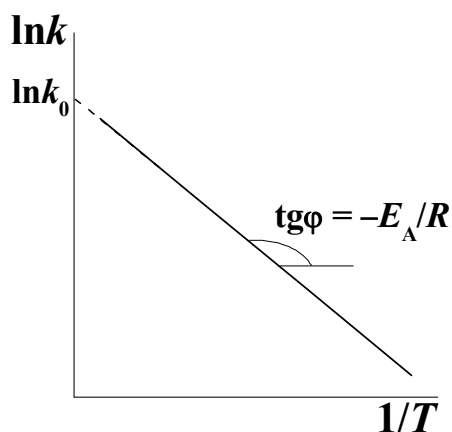


Рис. 5. Определение энергии активации и предэкспоненциального множителя по зависимости константы скорости реакции от температуры

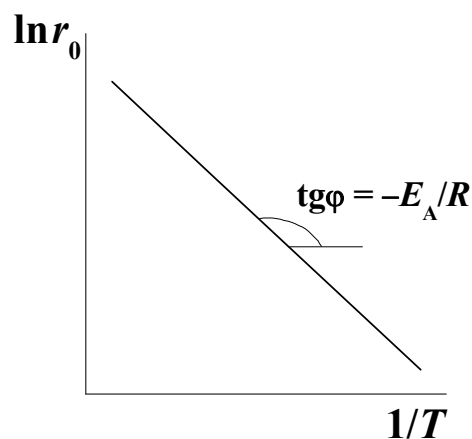


Рис. 6. Определение энергии активации по зависимости скорости реакции от температуры

В таком случае, $\frac{d \ln r_0}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$. Интегрирование этого уравнения даёт

выражение $\ln r_0 = \text{const} - \frac{E_A}{RT}$. Из тангенса угла наклона линейной зависимости

$\ln r_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 6) можно определить $-\frac{E_A}{R}$. Этот метод не требует знания кинетического уравнения реакции для определения констант скорости, но предэкспоненту этим методом определить нельзя.

3) *Метод равнопроцентных выходов.* Метод состоит в том, что из кинетических кривых, полученных при разных температурах, но с одинаковыми начальными концентрациями реагента, находят время превращения вещества на одну и ту же долю. Например, если степень превращения составляет 50%, то характеристическое

время будет периодом полупревращения $\tau_{1/2}$, который равен $\tau_{1/2} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{k(\alpha-1)C_{A0}^{\alpha-1}}$.

Если C_{A0} постоянна, то $\tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{k}$. Тогда $\frac{d \ln \tau_{1/2}}{dT} = -\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{E_A}{RT^2}$. Интегриро-

вание этого уравнения даёт выражение $\ln \tau_{1/2} = \text{const}' + \frac{E_A}{RT}$. Тангенс угла наклона

прямой, получаемой при построении графика в координатах $\ln \tau_{1/2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 7), равен $\frac{E_A}{R}$. Этот метод также не требует знания кинетического уравнения реакции для определения констант скорости, но не позволяет определить другие кинетические параметры кроме энергии активации.

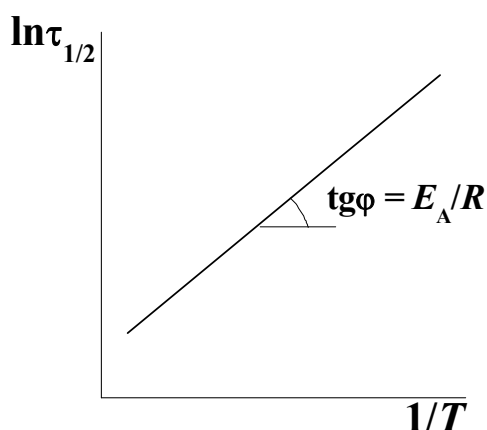


Рис. 7. Определение энергии активации по зависимости времени полупревращения от температуры

Отметим, что различают *истинную* и *кажущуюся* (или *эффективную*) энергию активации. Если реакция элементарная, то энергия активации является истинной. Если реакция является сложной многостадийной реакцией, то найденную по уравнению Аррениуса энергию активации называют кажущейся. Она не имеет того физического смысла, который вкладывал в это понятие Аррениус, её величина может быть комбинацией энергий активаций отдельных стадий и, вследствие этого, принимать даже отрицательные значения.

Величина энергии активации зависит от вида реагирующих частиц (молекулы, радикалы, атомы, ионы и т.п.) и от их энергетического состояния. Так, для реакций между валентно-насыщенными молекулами энергия активации близка к энергии диссоциации и составляет $100\text{--}200 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Реакции между атомами или радикалами происходят с близкой к нулю энергией активации, реакции атомов (или радикалов) с молекулами протекают с промежуточными значениями энергии активации ($40\text{--}100 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$).

II. Экспериментальная часть

Лабораторная установка РМС-7 «Кинетика-2»

Экспериментальные задачи, описанные в настоящем пособии, выполняются на лабораторной установке РМС-7 «Кинетика-2»² (рис. 8), которая предназначена для изучения кинетики реакций в растворах. Она состоит из магнитной мешалки **1**, на которой устанавливается кювета **2** с якорем. Рабочий объём кюветы составляет 80÷120 мл. На кювету надевается датчик оптической плотности **3**.

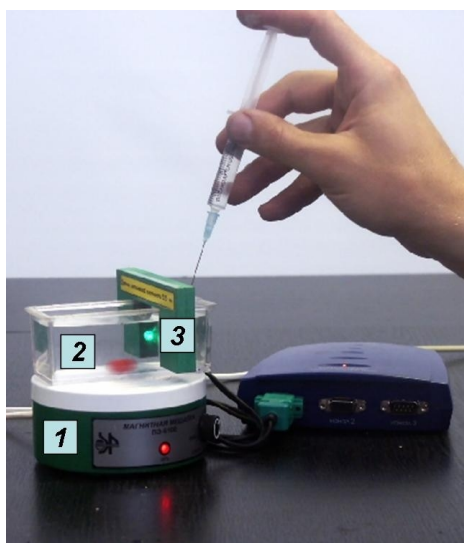


Рис. 8. Лабораторная установка РМС-7 «Кинетика-2»

- 1** – Магнитная мешалка
- 2** – Кювета
- 3** – Датчик оптической плотности

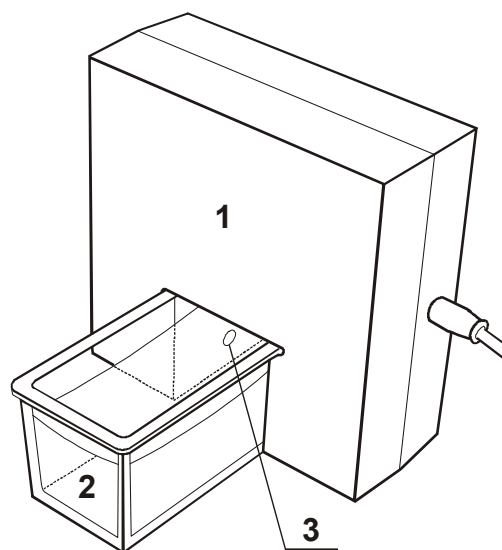


Рис. 9. Датчик оптической плотности на кювете

- 1** – Корпус датчика
- 2** – Кювета
- 3** – Место расположения источника света

Датчик оптической плотности (рис. 9) предназначен для измерения оптической плотности растворов при определённой длине волны. В комплект входят датчики при 405 (фиолетовый) и 525 (зелёный) нм. Датчик находится в П-образном корпусе **1**, который надевают на кювету **2** и фиксируют на ней винтом. Свет от источника света **3** проходит через кювету и попадает на чувствительный элемент (он на рисунке не виден). Напряжение на чувствительном элементе зависит от интенсивности падающего на него света. Обработка сигнала происходит в компьютере, к которому датчик подключается через USB-порт.

² Модифицированная лабораторная установка РМС-7, как и программное обеспечение к ней «Химия–Практикум», разработана компанией «Научные развлечения» (г. Москва).

Датчики позволяют измерять оптическую плотность D растворов вплоть до значения 1.5. Чувствительность датчика составляет 0.002 единицы оптической плотности, погрешность измерения – $\pm 1\%$. При больших значениях оптической плотности возникают искажения, связанные с невозможностью полного корректного учёта фонового освещения. Поэтому чем меньше света попадает на датчик, тем точнее определяются значения оптической плотности. При полностью перекрытом источнике излучения, когда по определению $D = \infty$, программа принимает оптическую плотность равной 4.

Длина волны устанавливается с довольно высокой точностью. Максимум спектра испускания источника света отклоняется от номинального не более чем на 5 нм. Полуширина на полувисоте линии испускания источника света не превышает 30 нм. На рабочий режим после включения датчик выходит не более чем за 5 мин. При изменении оптической плотности показания выходят на новое значение не более чем за 1 секунду.

Меры предосторожности при работе с датчиком оптической плотности. Следует предохранять датчик от попадания на него жидких и твёрдых реактивов. Любую жидкость, попавшую на датчик, необходимо как можно быстрее удалить фильтровальной бумагой. Не допускается использовать датчик для растворов, температура которых превышает 60°C .

Настройка датчика производится автоматически при нажатии кнопки «Настройка» на шаблоне графика программы «Химия–Практикум». Сдвигать датчик относительно кюветы после настройки нежелательно. Это связано как с неравномерностью оптических свойств стенок кюветы, так и с возможным изменением длины оптического пути, что может приводить к некоторому искажению результатов. Если датчик всё же был смещён, желательно провести его повторную настройку.

Задачи по определению энергии активации выполняются с использованием термостатирующего устройства. **Термостатирующее устройство** (рис. 10) 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 эле-

ментом 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.

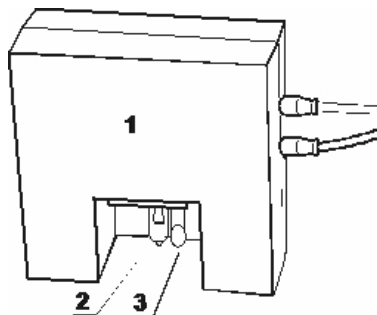


Рис. 10. Термостатирующее устройство

1 – Корпус

2 – Нагреватель

3 – Термочувствительный элемент

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

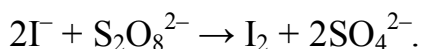
Точность поддержания температуры с помощью термостата составляет 0.2°C . Рабочий температурный интервал – от комнатной температуры до 60°C . Время нагревания от 20 до 60°C составляет не более 12 минут.

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.

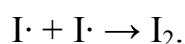
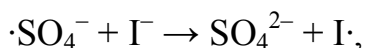
Меры предосторожности при работе с термостатом. Запрещено включать термостатирующее устройство, если нагревательный или чувствительный элементы не погружены в жидкость. Запрещено использовать устройство для нагревания легкокипящих и горючих жидкостей. При использовании устройства раствор следует перемешивать.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

Задача 1. Исследование кинетики гомогенной реакции окисления иодид-иона персульфатом

Реакция окисления иодид-иона персульфатом в водном растворе протекает согласно следующему уравнению:



Механизм реакции включает три кинетически значимые стадии:



Первая стадия является медленной (лимитирующей), две последующие идут очень быстро. За ходом реакции удобно наблюдать по изменению концентрации выделяющегося иода. Поскольку раствор иода имеет соответствующую окраску, то в эксперименте измеряют оптическую плотность раствора в зависимости от времени.

Закон светопоглощения Бугера–Ламберта–Бера устанавливает прямую пропорциональную зависимость между концентрацией вещества и измеряемой оптической плотностью в полосе его поглощения:

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

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

Коэффициент экстинкции ε_λ , измеряемый обычно в максимуме полосы поглощения, является молекулярной константой данного вещества. Закон Бугера–Ламберта–Бера выводится из предположения о независимости ε_λ от концентрации вещества, толщины поглощающего слоя и наличия в реакционной смеси других веществ. Поэтому фактически определение концентрации данного компонента связано только с измерением оптической плотности в его полосе поглощения. В действительности есть области концентраций и интенсивности излучения, где эти предположения не выполняются. Кроме того, известно, что растворитель из-за взаимодействия с веществом смещает максимум полосы поглощения. Поэтому для

определения концентрации веществ (в настоящей задаче иода) из данных по оптической плотности растворов пользуются градуировочными графиками, для чего измеряют оптическую плотность серии растворов вещества известной концентрации (градуировка предварительно выполняется сотрудником практикума и находится на «Рабочем столе» компьютера).

Цель работы – измерив оптическую плотность раствора, построить кинетические кривые накопления иода в реакции и интегральным и дифференциальным методами определить порядки реакции по ионам иода и персульфата.

Порядок проведения эксперимента

Опыт проводится четыре раза с различными начальными концентрациями исходных веществ. Значения объёмов реагентов приведены в таблице 2.

Для первого опыта в мерную колбу на 100 мл налейте 10 мл 1 М раствора KI, доведите объём раствора дистиллированной водой до метки и перемешайте.

Таблица 2. Объёмы и концентрации исходных растворов




Рабочие растворы: $C(\text{KI}) = 1 \text{ М}$, $C(\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0.1 \text{ М}^3$

№	$V_0(\text{KI})$, мл	$V_0(\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8)$, мл	$C_0(\text{KI})$, М	$C_0(\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8)$, М
1	10	5		
2	20	5		
3	20	2		
4	10	2		



Подключите датчик оптической плотности ($\lambda = 525 \text{ нм}$) к компьютеру через USB-порт. Наденьте датчик на кювету, слегка закрепив его винтом. Не допускайте чрезмерной затяжки винта, т.к. это может привести к деформации кюветы. Кювету поместите на магнитную мешалку. Вылейте содержимое колбы в кювету, запустите процесс перемешивания.


³ В практикуме могут использоваться персульфаты с различными катионами, $M = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Na}$.

Запустите программу «Химия–Практикум». Программа автоматически обнаружит датчик, на экране появится рабочее окно. В командной строке шаблона графика 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 оптической плотности от 0 до 0.6.

Настройте датчик оптической плотности, нажав кнопку «Настройка» в окне измерений.

Пипеткой отберите 5 мл 0.1 М раствора $M_2S_2O_8$. В строке окна измерений нажмите кнопку  («Запустить измерение для выбранных датчиков») и быстро вылейте в кювету из пипетки раствор персульфата. Когда оптическая плотность достигнет значения $0.5 \div 0.6$ или когда пройдёт 300 с, закончите опыт, нажав кнопку «Остановить измерение»  (активируется и становится красной при запуске измерений).

Для сохранения данных нажмите в общей командной строке программы кнопку  («Экспорт данных во внешний файл»), задайте название файла и путь его сохранения. В файле данные представлены в следующем виде: в первой колонке содержатся значения времени в секундах, во второй – значения оптической плотности.

Вылейте содержимое кюветы, промойте кювету с якорем магнитной мешалки водой, сполосните дистиллированной водой и промокните фильтровальной бумагой. Повторите эксперимент ещё три раза, используя значения объёмов растворов, приведённые в табл. 2. Рассчитайте концентрации исходных веществ в растворе с учётом разбавления и запишите их в таблицу 2.

Обработка результатов эксперимента. Представление результатов работы

Для расчёта порядка реакции по персульфату необходимо построить график зависимости концентрации персульфата от времени. Для этого сначала по градуировочному графику, который находится на «Рабочем столе» компьютера, на основании значений оптической плотности рассчитайте концентрацию выделившегося иода. Затем рассчитайте текущую концентрацию персульфата по разности между исходной концентрацией персульфата $C_0(M_2S_2O_8)$ и концентрацией выделившегося иода. Таким же образом обработайте данные всех кинетических опытов.⁴

Постройте и распечатайте графики зависимости концентрации персульфата от времени для всех четырёх опытов.

Порядок реакции по персульфату можно определить двумя способами.

1) В **интегральном методе** (методе подстановки) необходимо линеаризовать полученные кинетические кривые и определить коэффициент корреляции. Сначала проведите обработку данных в виде линейной аппроксимации $C(S_2O_8^{2-}) = A + Bt$, соответствующей нулевому порядку ($\alpha = 0$). Запишите значения коэффициента корреляции в таблицу 3. Раздел, посвящённый статистической обработке данных, приведён в Приложении 1 в конце пособия.

Затем проведите линеаризацию кинетических данных в полулогарифмических координатах $\ln C(S_2O_8^{2-}) = A + Bt$, соответствующих первому порядку реакции по персульфату ($\alpha = 1$). Коэффициенты корреляции для $\alpha = 1$ также запишите в табл. 3.

Аналогичным образом проведите линеаризацию кинетических кривых в координатах $\frac{1}{C(S_2O_8^{2-})} = A + Bt$, что соответствует второму порядку по персульфату ($\alpha = 2$). Коэффициенты корреляции для $\alpha = 2$ занесите в табл. 3.

Установите порядок реакции по персульфату на основании сравнения полученных коэффициентов корреляции, выбрав те координаты, экспериментальные данные в которых линеаризуются наилучшим образом. Распечатайте все графики.

⁴ Обратите внимание, что из-за погрешности эксперимента и калибровочной кривой начальные значения концентрации персульфата могут превышать значение рассчитанной Вами исходной концентрации C_0 . Отбросьте при обработке данных эти лишённые физического смысла значения.

Таблица 3. Значения коэффициентов корреляции при определении порядка реакции методом подстановки

№	Коэффициент корреляции прямой линии		
	$\alpha = 0$	$\alpha = 1$	$\alpha = 2$
1			
2			
3			
4			

2) Чтобы определить порядки реакции по персульфату и иодид-иону **дифференциальным методом**, на исходной кривой зависимости концентрации персульфата от времени приблизительно установите *начальный* участок, где концентрация персульфата зависит от времени *линейно*. Проведите обработку данных на этом участке в виде линейной аппроксимации $C(S_2O_8^{2-}) = A + Bt$. Если коэффициент корреляции окажется низким, можно уменьшить длину начального линейного участка и провести повторную обработку данных. Значение коэффициента $-B$ равно начальной скорости реакции по персульфату $r_0(S_2O_8^{2-})$. Запишите полученные значения начальной скорости в таблицу 4. Распечатайте графики. Отметим, что скорость реакции по иодид-иону таким образом определить невозможно, т.к. KI берётся в избытке и его концентрацию можно считать постоянной.

Таблица 4. Результаты кинетического эксперимента

№	$r_0(S_2O_8^{2-})$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$\alpha(S_2O_8^{2-})$	$\beta(I^-)$	k
1				
2				
3				
4				
				$\bar{k} = \dots \pm \dots$

Чтобы определить порядки реакции по персульфату α и иодид-иону β , запишите выражение для начальной скорости реакции

$$r_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = kC_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})^\alpha C_0(\text{I}^-)^\beta$$

и прологарифмируйте его

$$\ln r_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = \ln k + \alpha \ln C_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) + \beta \ln C_0(\text{I}^-). \quad (5)$$

Если начальная концентрация персульфата одинакова в двух опытах (например, в первом и втором), а концентрация иодид-иона изменяется, то из разности начальных скоростей реакции в первом r_{01} и втором r_{02} опытах можно определить порядок реакции β по Γ :

$$\beta = \frac{\ln r_{01} - \ln r_{02}}{\ln C_{01}(\text{I}^-) - \ln C_{02}(\text{I}^-)}.$$

Рассчитайте таким же образом величину β для опытов 3 и 4.

Если начальная концентрация иодид-иона практически не меняется, например, во втором и третьем (или первом и четвёртом) опытах, а концентрация персульфата является переменной, то из разности начальных скоростей реакции во втором r_{02} и третьем r_{03} (или первом r_{01} и четвёртом r_{04}) опытах можно определить порядок реакции α по $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$:

$$\alpha = \frac{\ln r_{02} - \ln r_{03}}{\ln C_{02}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - \ln C_{03}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}.$$

Запишите полученные значения порядков реакции по персульфату и иодиду в табл. 4, округлив средние найденные величины порядков реакции до десятых долей. Подставьте полученные значения порядков реакции в выражение (5) и рассчитайте константу скорости реакции во всех четырёх опытах. Определённые значения константы запишите в табл. 4. Найдите среднее значение константы скорости и её погрешность. Сравните его с литературными данными, приведёнными в Приложении 2.

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

1. Запишите исследуемую реакцию и её механизм. Какая стадия будет лимитировать скорость изучаемой реакции? Запишите выражение для скорости этой стадии.

2. Изменяется ли скорость исследованной Вами реакции во времени?
3. Что такое порядок реакции? Какие методы определения порядка Вам известны?
4. Какие методы используются в кинетике, чтобы определить порядок реакции по одному из веществ, если в реакции участвуют два вещества?
5. В каких случаях используются интегральный и дифференциальный методы определения порядка реакции и константы скорости?
6. В каких координатах линеаризуются кинетические кривые необратимых реакций целочисленных порядков?
7. Почему невозможно определить порядок реакции по иодид-иону на основании формы кинетической кривой интегральным методом?
8. Совпадают ли полученные Вами значения порядков реакции по персульфату и иодид-иону со стехиометрическими коэффициентами уравнения реакции $2\Gamma + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$? Ответ поясните.
9. Какова ионная сила растворов в начале каждого опыта? Может ли константа скорости реакции зависеть от ионной силы раствора?
10. Известно, что I_2 плохо растворим в воде, поэтому его растворяют в избытке KI, при этом образуется окрашенный триодид-ион I_3^- . Как Вы думаете, влияет ли образование этого иона в ходе изученной Вами реакции на определение оптической плотности?

Задача 2. Определение энергии активации реакции окисления иодид-иона персульфатом

Цель работы – измерив оптическую плотность раствора, построить кинетические кривые выделения иода при разных температурах; определить начальные скорости и константы скорости реакции при разных температурах; рассчитать энергию активации.

Прочитайте введение к задаче «Исследование кинетики гомогенной реакции окисления иодид-иона персульфатом» (с. 21-22).




Порядок проведения эксперимента

Эксперимент проводится с одинаковыми начальными концентрациями реагентов, но при четырёх разных температурах: комнатной, 30, 35 и 40°C. В мерную колбу на 100 мл налейте 10 мл 1 М раствора KI, доведите объём раствора дистиллированной водой до метки и перемешайте.



Проведение эксперимента при комнатной температуре. Запишите в таблицу 5 значение комнатной температуры, при которой проводится эксперимент, определённое по лабораторному термометру в практикуме.


Подключите датчик оптической плотности ($\lambda = 525$ нм) и термостатирующее устройство к компьютеру через USB-порты. Наденьте датчик оптической плотности на кювету, слегка закрепив его винтом. Не допускайте чрезмерной затяжки винта, т.к. это может привести к деформации кюветы. Вылейте содержимое колбы в кювету, запустите процесс перемешивания.

Запустите программу «Химия–Практикум». Программа автоматически обнаружит датчики, и на экране появятся два шаблона графиков. В командной строке шаблона графика *оптической плотности* 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 оптической плотности от 0 до 0.6.

Настройте датчик оптической плотности, нажав кнопку «Настройка».

Пипеткой отберите 5 мл 0.1 М раствора $M_2S_2O_8$ ($M = NH_4^+$, K^+ или Na^+). В строке окна измерений нажмите кнопку  («Запустить измерение для выбранных датчиков») и быстро вылейте в кювету из пипетки раствор персульфата. Когда оптическая плотность достигнет значения $0.5 \div 0.6$ или когда пройдёт 300 с, закончите опыт, нажав кнопку «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. Данные в файле представлены в следующем виде: в первой колонке – время в с, во второй – оптическая плотность, в третьей – температура в °С. *Реальное* значение комнатной температуры, определённое по термометру в практикуме, ранее записано Вами в табл. 5.




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 30, 35 и 40°С кроме датчика оптической плотности наденьте на кювету термостатирующее устройство (сверху вниз у заднего торца кюветы).

В программе «Химия–Практикум» задайте следующие параметры:

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

Для включения термостата нажмите кнопку  («Запустить измерение для выбранных датчиков»), при этом включается лампочка термостата, которая нагревает раствор в кювете. В строке под графиком отражается текущая температура. Дождитесь, когда лампа термостата погаснет, что соответствует установлению заданной температуры. После этого остановите нагревание, нажав кнопку «Остановить измерение» . Запишите точное значение температуры в таблицу 5.

Наберите в пипетку 5 мл раствора $M_2S_2O_8$. Нажмите кнопку  и быстро вылейте в кювету из пипетки раствор персульфата аммония. По окончании измерения нажмите кнопку  и сохраните данные, нажав в общей командной строке программы кнопку .

Аналогичным образом проведите измерения при 35 и 40°С. Рассчитайте концентрации исходных веществ в растворе с учётом разбавления и запишите их в таблицу 5.

Обработка результатов эксперимента. Представление результатов работы

Рассчитайте по градуировочному графику значения концентрации выделившегося в ходе реакции иода. Градуировочный график в виде файла находится на «Рабочем столе» компьютера.

Постройте графики зависимости концентрации выделившегося иода от времени при разных температурах. На полученных кривых найдите *начальные* участки, где концентрация выделившегося иода зависит от времени *линейно*. Проведите обработку данных на этих участках в виде линейной аппроксимации $C(I_2) = A + Bt$. Раздел, посвящённый статистической обработке данных, приведён в Приложении 1 в конце пособия. Если коэффициент корреляции окажется низким, можно уменьшить длину участка и провести повторную обработку. Значение коэффициента B равно начальной скорости реакции r_0 . Запишите значения r_0 в табл. 5. Найдите $\ln r_0$. Распечатайте графики.

Таблица 5. Результаты кинетического эксперимента

$C_0(KI) = \dots$ М, $C_0(M_2S_2O_8) = \dots$ М

№	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\frac{1}{T}, \text{K}^{-1}$	$r_0(I_2), \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	$\ln r_0(I_2)$	$\ln k$
1						
2						
3						
4						

Определить энергию активации из экспериментальных данных можно двумя способами: 1) методом начальных скоростей; 2) по уравнению Аррениуса.

1) По полученным данным постройте график зависимости $\ln r_0$ от $1/T$ в виде линейной аппроксимации $\ln r_0 = A + \frac{B}{T}$. Найдите энергию активации реакции и её погрешность. Запишите значение энергии активации с указанием погрешности в табл. 6. Распечатайте график.

Таблица 6. Результаты определения энергии активации и предэкспоненты уравнения Аррениуса

$E_A(1)$, кДж·моль ⁻¹	$E_A(2)$, кДж·моль ⁻¹	$\ln k_0$	k_0
... ± ± ± ± ...

2) Чтобы определить энергию активации и предэкспоненту по уравнению Аррениуса, необходимо рассчитать значения констант скорости при разных температурах. Для этого надо найти начальные концентрации $C_0(\text{KI})$ и $C_0(\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ и принять порядок по каждому из веществ равным 1. Тогда по уравнению (5) можно рассчитать логарифм константы скорости: $\ln k = \ln r_0 - \alpha \ln C_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - \beta \ln C_0(\text{I}^-)$. Запишите полученные значения $\ln k$ в таблицу 5.

Постройте график зависимости $\ln k$ от $1/T$ 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 τ – 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 1 в конце настоящего пособия, там же приведены значения коэффициента Стьюдента. Результаты расчёта оформите в виде табл. 6. Распечатайте график.

Сравните значения энергий активации, полученные двумя методами, а также с литературными данными в Приложении 2.

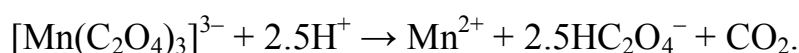
После выполнения работы письменно ответьте на следующие вопросы и выполните следующие задания.

1. Запишите исследуемую реакцию и её механизм.
2. Дайте определение скорости химической реакции. Какова её размерность? От каких факторов она зависит?
3. Что такое кинетическая кривая? Какую информацию можно из неё получить?

4. Выведите уравнение Аррениуса. Какие допущения были приняты при выводе этого уравнения?
5. Что называется энергией активации реакции? Что такое истинная энергия активации? Истинную или эффективную энергию активации Вы определили в задаче?
6. Какие существуют методы определения энергии активации? На каких допущениях они основаны?
7. Нужно ли знать порядок или кинетическое уравнение реакции при определении энергии активации?
8. Зависит ли энергия активации от температуры?
9. Может ли энергия активации быть нулевой? Отрицательной?
10. Позволяют ли использованные методы определить другие кинетические параметры реакции кроме энергии активации?

Задача 3. Определение энергии активации реакции разложения комплексного иона триоксалатоманганата (III)

Комплексный ион $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ в кислой среде разлагается по реакции

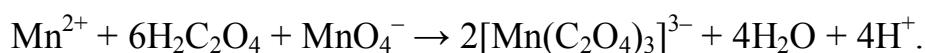


Реакция имеет первый порядок, константа скорости может быть записана в

виде $k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C_t}$, где C_0 – начальная концентрация иона, C_t – его концентрация к

моменту времени t .

Исходный комплекс $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ образуется в водном растворе по реакции



Раствор, который содержит этот ион, окрашен в бурый цвет, а раствор с продуктами разложения является бесцветным. Поэтому для изучения кинетики разложения $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ может быть использовано измерение оптической плотности раствора в зависимости от времени (об оптической плотности см. с. 21-22).

Цель работы – измерив оптическую плотность раствора, построить кинетические кривые реакции разложения при разных температурах; определить начальные скорости, константы скорости и периоды полупревращения при этих температурах; рассчитать энергию активации реакции тремя методами.

Порядок проведения эксперимента




Эксперимент проводится с одинаковыми начальными концентрациями реагентов, но при четырёх разных температурах: комнатной, 30, 35 и 40°C.

В мерную колбу на 100 мл налейте 5 мл 0.1 М раствора $MnSO_4$, 3.5 мл 1 М раствора $H_2C_2O_4$, доведите объём раствора дистиллированной водой до метки и перемешайте.



Проведение эксперимента при комнатной температуре. Запишите в табл. 7 значение комнатной температуры, при которой проводится эксперимент, определённое по лабораторному термометру в практикуме.


Подключите датчик оптической плотности ($\lambda = 405$ нм) и термостатирующее устройство к компьютеру через USB-порты. Блок питания термостата включите в сеть. Наденьте датчик оптической плотности на кювету, слегка закрепив его винтом. Не допускайте чрезмерной затяжки винта, т.к. это может привести к деформации кюветы. Вылейте содержимое колбы в кювету, запустите процесс перемешивания.

Запустите программу «Химия–Практикум». Программа автоматически обнаружит датчики, и на экране появятся два шаблона графиков. В командной строке шаблона графика *оптической плотности* 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 оптической плотности от 0 до 0.8.

Настройте датчик оптической плотности, нажав кнопку «Настройка» в окне измерений.

Пипеткой отберите 1 мл 0.1 М раствора KMnO_4 . В строке окна измерений нажмите кнопку  («Запустить измерение для выбранных датчиков») и быстро вылейте в кювету из пипетки раствор перманганата калия. Когда значение оптической плотности приблизится к нулю или когда пройдет 400 с, закончите опыт, нажав кнопку «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. Данные сохраняются в следующем виде: в первой колонке – время в с, во второй – оптическая плотность, в третьей – температура в $^{\circ}\text{C}$. *Реальное* значение температуры, определенное по термометру в практикуме, ранее записано Вами в табл. 7.


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 30, 35 и 40 $^{\circ}\text{C}$ кроме датчика оптической плотности наденьте на кювету термостатирующее устройство (сверху вниз у заднего торца кюветы).

В программе «Химия–Практикум» задайте следующие параметры:

- для датчика *оптической плотности* 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, которая нагревает раствор в кювете. В строке под графиком отражается текущая температура. Дождитесь, когда лампа термостата погаснет, что соответствует установлению

заданной температуры. После этого остановите нагревание, нажав кнопку «Остановить измерение» . Запишите точное значение температуры в табл. 7.

Для дальнейшего проведения опыта нажмите кнопку  и быстро вылейте в кювету из пипетки 1 мл 0.1 М раствора KMnO_4 . По окончании измерения нажмите кнопку  и сохраните данные, нажав в командной строке программы кнопку .

Аналогичным образом проведите измерения при 35 и 40°C. Рассчитайте начальные концентрации реагентов в растворе и запишите их в таблицу 7.

Обработка результатов эксперимента. Представление результатов работы

Удалите в таблице файлов данных несколько первых строк с данными, где оптическая плотность *меньше* максимального значения. Это максимальное значение оптической плотности в дальнейшем будет принято за начальное значение D_0 при данной температуре.

Постройте графики зависимости оптической плотности от времени $D(t)$ при разных температурах. На полученных кривых найдите *начальные* участки, где оптическая плотность зависит от времени *линейно*. Проведите обработку данных на этих участках в виде линейной аппроксимации $D = A + Bt$. Если коэффициент корреляции окажется низким, можно уменьшить длину начального линейного участка и провести повторную обработку. Значение коэффициента B равно начальной скорости

$r_0 = -\frac{dC}{dt} = -\frac{dD}{dt}$. Запишите найденные значения r_0 в табл. 7. Найдите $\ln r_0$.

Распечатайте графики.

Определите по построенным кинетическим кривым значения периодов превращения комплекса на $1/4$, т.е. время, за которое разлагается четвертая часть исходного количества $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, при разных температурах. Запишите определённые значения $\tau_{1/4}$ и $\ln \tau_{1/4}$ в табл. 7.

Так как значение оптической плотности прямо пропорционально концентрации окрашенного иона $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, то константа скорости может быть расчи-

тана как $k_I = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C_t} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{D_0}{D_t}$. Поэтому постройте графики зависимости $\ln \frac{D_0}{D_t}$ от времени при разных температурах, проведите обработку данных в виде линейной аппроксимации $\ln \frac{D_0}{D_t} = A + Bt$ и по тангенсу угла наклона прямой определите значения константы скорости, запишите их в табл. 7. Рассчитайте $\ln k$.

Таблица 7. Результаты кинетического эксперимента

$C_0(\text{MnSO}_4) = \dots \text{ M}$, $C_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \dots \text{ M}$, $C_0(\text{KMnO}_4) = \dots \text{ M}$

№	t , °C	T , K	$\frac{1}{T}$, K ⁻¹	r_0 , ед. опт. пл.·с ⁻¹	$\ln r_0$	$\tau_{1/4}$, с	$\ln \tau_{1/4}$	k , с ⁻¹	$\ln k$
1									
2									
3									
4									
$E_A(1) = \dots \pm \dots$						$E_A(2) = \dots \pm \dots$		$E_A(3) = \dots \pm \dots$	
кДж·моль ⁻¹									

Определить энергию активации из экспериментальных данных можно тремя способами: 1) методом начальных скоростей; 2) методом равнопроцентных выходов; 3) по уравнению Аррениуса.

1) По полученным данным постройте график зависимости $\ln r_0$ от $1/T$ (см. рис. 6). Проведите обработку данных в виде линейной аппроксимации $\ln r_0 = A + \frac{B}{T}$. Раздел, посвящённый статистической обработке данных, приведён в Приложении 1 в конце пособия. Найдите энергию активации реакции и её погрешность. Запишите полученное значение в табл. 7. Распечатайте график.

2) Постройте график зависимости $\ln \tau_{1/4}$ от $1/T$ (см. рис. 7). Проведите обработку данных в виде линейной аппроксимации $\ln \tau_{1/4} = A + \frac{B}{T}$. Определите энергию активации реакции и её погрешность. Запишите полученное значение в табл. 7. Распечатайте график.

3) Постройте график зависимости $\ln k$ от $1/T$ (см. рис. 5). Проведите обработку данных в виде линейной аппроксимации $\ln k = A + \frac{B}{T}$. Рассчитайте энергию активации реакции и её погрешность. Запишите полученное значение в табл. 7. Распечатайте график.

Сравните значения энергий активации, полученные разными методами.

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

1. Запишите реакции образования и разложения иона триоксалатоманганата (III). Укажите, какие степени окисления имеет марганец во всех участвующих в этих процессах соединениях.
2. Дайте определение скорости химической реакции. Какова её размерность?
3. Что такое кинетическая кривая? Какую информацию можно из неё получить?
4. Выведите уравнение Аррениуса. Какие допущения были приняты при выводе этого уравнения?
5. Что называется энергией активации реакции? Что такое истинная энергия активации? Истинную или эффективную энергию активации Вы определили в задаче?
6. Какие существуют методы определения энергии активации? На каких допущениях они основаны?
7. Какие условия проведения эксперимента обязательно соблюдать при использовании различных методов определения энергии активации?
8. Зависит ли энергия активации от температуры?
9. Может ли энергия активации быть нулевой? Отрицательной?
10. Позволяют ли использованные методы определить другие кинетические параметры реакции кроме энергии активации?

Приложение 1

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
τ_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 ΔY_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 (Δy_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 Δy_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.

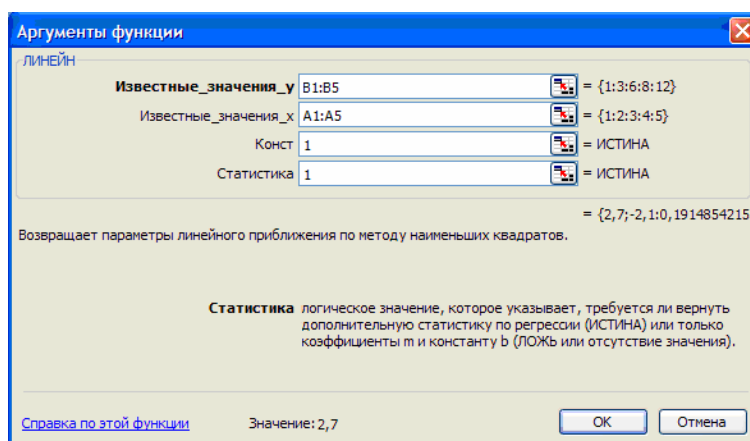
Для *аппроксимации полученной зависимости прямой линией* выполните следующее.

- 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 «Заккрыть» 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 2×3 (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
			S_A

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: $\ln k_0 = A$, $\Delta(\ln k_0) = \pm \Delta A = \pm \tau \cdot S_A$.

Приложение 2

Кинетические параметры реакции $2\Gamma + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$

Константы скорости ($\times 10^3$, л·моль⁻¹·с⁻¹) реакции в растворах иодидов щелочных металлов при разных ионных силах при 25°C⁵

Иодиды щелочных металлов	Ионная сила I , моль л ⁻¹		
	0.165	0.115	0.075
LiI	4.30	2.71	2.17
NaI	4.55	3.07	2.41
KI	6.85	4.70	3.45
RbI	7.75	5.52	4.38
CsI	9.15	6.87	5.45

Энергии активации и предэкспоненциальные множители реакции при ионной силе 0.1 моль л⁻¹ в интервале температур от 20 до 40°C⁵

Иодид щелочного металла	Энергия активации, кДж·моль ⁻¹	$k_0 \times 10^{-6}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
LiI	50.22	2.62
NaI	49.88	2.37
KI	47.40	1.18
RbI	46.90	1.09
CsI	46.14	0.90

⁵ Guinon, J-L., Grima R., Garsia-Anton, J., Perez-Herranz, V. Specific Effect of Alkali-metal Cations on the Kinetics of Peroxodisulfate–Iodide Reactions. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995, 91(9), 1345-1348.

Литература

1. Б.В. Романовский. Основы химической кинетики. М.: «Экзамен», 2006, 415 с.
2. И.А. Семиохин, Б.В. Страхов, А.И. Осипов. Кинетика химических реакций. М.: изд-во Московского университета, 1995, 351 с.
3. В.М. Байрамов. Основы химической кинетики и катализа. М.: «Академия», 2003, 256 с.
4. Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М.: «Высшая школа», 1984, 463 с.