

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

**«Кінетика і термодинаміка процесів основного органічного і  
нафтохімічного синтезу»**

**Лабораторний практикум**

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як навчальний посібник для студентів,  
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»,  
спеціалізацією «Хімічні технології органічних речовин»*

Київ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2018

«Кінетика і термодинаміка процесів основного органічного і нафтохімічного синтезу» Лабораторний практикум [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології органічних речовин»/ КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: І. А. Левандовський,. – Електронні текстові дані (1 файл: 929,91 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 73 с.

Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № X від DD.MM.YYYY р.) за поданням Вченої ради Хіміко технологічного факультету (протокол № 1 від 29.01.2018 р.)

Електронне мережне навчальне видання

## **«Кінетика і термодинаміка процесів основного органічного і нафтохімічного синтезу» Лабораторний практикум**

Укладачі: *Левандовський Ігор Анатолійович, к.х.н.*

Відповідальний  
редактор *Вівденко Ганна Костянтинівна*

Рецензенти: *Лінючева Ольга Володимирівна, д.т.н., проф..*

Електронне мережне навчальне видання призначене для виконання лабораторних робіт з дисципліни «Кінетика і термодинаміка процесів основного органічного і нафтохімічного синтезу», що викладається згідно з учбовим планом магістерської підготовки хіміко-технологічного факультету. Дана дисципліна призначена для ознайомлення майбутніх фахівців хімічної промисловості з науковими основами сучасних технологічних процесів та практики каталітичних процесів; сучасних технологій каталітичних виробництв промислового органічного синтезу; розуміння основних принципів побудови оптимальних за організацією технологічних схем виробництва. Метою вивчення цієї дисципліни є забезпечення студентів необхідними базовими навичками з основ хімічної термодинаміки та законів хімічної кінетики, розуміння принципів та законів хімічної і фазової рівноваги, взаємопереходу енергії системи в механічну, хімічну, теплову, електричну роботу, методів визначення параметрів, характеристик, властивостей гомогенних і гетерогенних систем, розчинів електролітів і неелектролітів, які вони зможуть використовувати в подальшому процесі навчання.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018

## **Вступ**

Даний посібник містить опис лабораторних робіт, які виконуються студентами, що навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». Робота виконується в рамках лабораторного практикуму, який відповідає програмі кредитного модуля «Кінетика і термодинаміка процесів основного органічного і нафтохімічного синтезу»

Лабораторний практикум з даного кредитного модуля дає змогу студентам краще засвоїти теоретичні матеріали та здобути практичні навички досліджень в цій галузі.

Робота студента над учбовим матеріалом із дисципліни містить такі види роботи: вивчення матеріалу по підручниках та навчальних посібниках, відвідування лекцій, виконання лабораторних робіт та написання реферату та письмового екзамену. Під час підготовки до виконання лабораторної роботи студенти повинні опрацювати відповідні розділи теоретичного курсу з хімічної кінетики, підготувати протокол роботи, дати відповіді на контрольні завдання, а також виконати завдання для самостійної підготовки.

Перед виконанням лабораторної роботи проводиться усне опитування студентів із загальних положень теоретичного курсу, з методики виконання дослідів та правил техніки безпеки. При виконанні дослідів студенти вносять до протоколу спостереження, у висновку узагальнюють результати проведених досліджень.

Представлені матеріали мають за мету закріплення знань та набуття вміння застосовувати навички, отримані у процесі вивчення даної дисципліни.

## ЗМІСТ

Вступ.....	5
Лабораторна робота №1. ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ГІДРОЛІЗУ ЕСТЕРУ.....	17
Лабораторна робота №2. ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ОМИЛЕННЯ ЕТИЛАЦЕТАТУ.....	20
Лабораторна робота №3. ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ ІНВЕРСІЇ ТРОСТИННОГО ЦУКРУ.....	24
Лабораторна робота №4. ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ДРУГОГО ПОРЯДКУ.....	27
Лабораторна робота №5. ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ АКТИВАЦІЇ ГОМОГЕННОЇ РЕАКЦІЇ.....	30
Лабораторна робота №6. ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ ДРУГОГО ПОРЯДКУ НА ПРИКЛАДІ РЕАКЦІЇ ЙОДУВАННЯ АЦЕТОНУ В КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ.....	32
Лабораторна робота №7 ВИВЧЕННЯ ПЕРВИННОГО ТА ВТОРИННОГО СОЛЬОВИХ ЕФЕКТІВ.....	36
Лабораторна робота №8 ДОСЛІДЖЕННЯ ШВИДКОСТІ ОКИСНЕННЯ МЕТАЛІВ ЗА ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР.....	38
Лабораторна робота №9 ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ВИПАРОВУВАННЯ РІДИН І ДИФУЗІЇ ЇЇ ПАРІВ У ПОВІТРІ.....	43
Лабораторна робота №10 ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ КАТАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ НА ПРИКЛАДІ РОЗКЛАДУ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ.....	49
Лабораторна робота №11 ВИВЧЕННЯ ШВИДКОСТІ МУТОРОТАЦІЇ ГЛЮКОЗИ.....	55
Лабораторна робота №12 ВИВЧЕННЯ КОЛИВАЛЬНОЇ РЕАКЦІЇ.....	58
Лабораторна робота №13 ВЗАЄМОДІЯ ФАРБНИКА МАЛАХІТОВОГО ЗЕЛЕНОГО З КИСЛОТОЮ ТА ЛУГОМ.....	63
Лабораторна робота №14 ВИВЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ЙОДУВАННЯ АНІЛІНУ.....	70
Список літератури .....	73

## Вступ

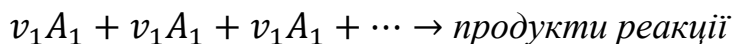
### ХІМІЧНА КІНЕТИКА

*Швидкість хімічної реакції* – це число елементарних актів хімічної реакції, які відбуваються за одиницю часу в одиниці об'єму (для гомогенних реакцій) або на одиниці поверхні (для гетерогенних реакцій).

Швидкістю хімічної реакції є зміна концентрації реагуючих речовин в одиницю часу. Розрізняють *середню швидкість*  $\bar{r} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$ , коли зміна концентрації враховується за кінцевий проміжок часу, та *миттєву*  $r = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$ , коли зміна концентрації враховується за нескінченно малий проміжок часу. Знак «+» застосовується для продуктів реакції, а «-» - для вихідних речовин.

Однією з задач хімічної кінетики є виявлення складу реакційної суміші (тобто концентрації всіх реагентів) в будь-який момент часу, для цього необхідно знати залежність швидкості реакції від концентрації. В загальному випадку, чим більша концентрація реагуючих речовин, тим більша швидкість хімічної реакції. В основу хімічної кінетики закладено закон діючих мас:

Швидкість хімічної реакції



прямо пропорційна добутку концентрацій  $C_1, C_2, \dots$  реагуючих речовин, що взяті у деяких степенях  $n_1, n_2, \dots$ :

$$r = k \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \dots, \quad (1)$$

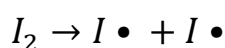
Коефіцієнт пропорційності  $k$  є *константою швидкості* хімічної реакції. Константа швидкості чисельно дорівнює швидкості реакції за концентрації реагуючих речовин 1 моль/л.

Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин встановлюється експериментально і називається кінетичним рівнянням хімічної реакції. Тобто, для того, щоб записати кінетичне рівняння,

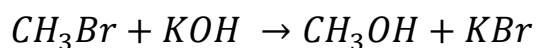
необхідно експериментально визначити величину константи швидкості і показників степенів при концентраціях реагуючих речовин. Показник ступеня за концентрації кожної реагуючої речовини в кінетичному рівнянні хімічної реакції – це окремий порядок реакції за даним компонентом. Сума показників степенів в кінетичному рівнянні хімічної реакції ( $n_1 + n_2 + \dots$ ) є загальним порядком реакції. Варто зазначити, що порядок реакції визначається тільки з експериментальних даних і непов'язаний зі стереохімічними коефіцієнтами при реагентах в рівнянні реакції. Стереохімічне рівняння реакції являє собою рівняння матеріального балансу і ніяк не може визначати характер протікання цієї реакції з плином часу.

*Елементарними* (простими) називають реакції, які проходять в одну стадію. Їх прийнято класифікувати за принципом *молекулярності*. *Молекулярність* – число частинок, які, згідно з експериментально встановленим механізмом реакції, беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії.

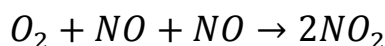
*Мономолекулярні* – це реакції, в яких відбувається хімічне перетворення однієї молекули (ізомеризація, дисоціація і т. д.) :



*Бімолекулярні* – реакції, елементарний акт перетворення яких відбувається при зіткненні двох частинок (однакових чи різних):



*Тримолекулярні* – реакції, елементарний акт перетворення яких відбувається при зіткненні трьох частинок:



Реакції, які мають значення молекулярності більше, ніж три, маловірогідні.

Для елементарних реакцій, які проводяться за близьких концентрацій вихідних речовин, величини молекулярності і порядку реакції співпадають. Тим не менш, ніякого чіткого взаємозв'язку між поняттями молекулярності і порядком реакції немає, оскільки порядок реакції характеризується кінетичним рівнянням реакції, а молекулярність – механізмом реакції.

Якщо  $C_1 = C_2 = \dots = 1, k = r$ , то константа швидкості є швидкістю даної реакції при даній температурі і при одиничних концентраціях усіх реагуючих речовин. Швидкості прямої і оберненої реакції при рівновазі рівні, а співвідношення констант прямої  $k_1$  і оберненої  $k_{-1}$  швидкостей при цьому відповідає константі рівноваги

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (2)$$

Третьою важливою кінетичною характеристикою є *порядок реакції*. Це є сумарний показник степені в рівнянні, який визначає залежність швидкості реакції від концентрації реагентів. В загальному випадку порядок не співпадає з молекулярністю, оскільки він відображає не стереохімічні співвідношення, в яких протікає сумарна взаємодія (це визначає молекулярність реакції), а фактичний механізм процесу в конкретних умовах. Тому на відміну від молекулярності, яка завжди виражається цілим числом і не може бути рівною нулю, порядок може виражатися дробовим числом або дорівнювати нулю. Порядок, який вище за другий, практично не зустрічається, так як одночасне зіткнення трьох або більше частинок маловірогідне.

Розглянемо характеристики реакцій 1-го та 2-го порядків.

Реакції 1-го порядку. Якщо об'єм системи постійний, то швидкість реакції визначається за рівнянням

$$r = k \cdot C = -\frac{dC}{dt} \quad (3)$$

Після інтегрування виразу (3) за часом в межах від 0 до  $t$  і за концентрацією від  $C_0$  до  $C$  отримаємо:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (4)$$

Або, якщо через

$x$  позначити кількість речовини, яка прореагувала к моменту часу  $t$ , то  $C - C_0 = x$  або

$$x = C_0 \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

Знайдемо період напіврозпаду, тобто час, за який вихідна речовина прореагує рівно наполовину, для реакції першого порядку  $t_{1/2}$ .

Згідно з (4) випливає, що  $\frac{C_0}{C} = e^{kt}$ , а для періоду напіврозпаду  $\frac{C_0}{C} = 2$ , звідси отримуємо, що

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (6)$$

З викладеного слідує, що для реакції 1-го порядку чисельна величина константи швидкості не залежить від вибору одиниці концентрації і визначається тільки вибором одиниці часу  $k = [\text{час}^{-1}]$ , а період напіврозпаду не залежить від початкової концентрації речовини.

Реакції 2-го порядку. В простішому випадку  $w = k \cdot C^2$ , коли вихідні речовини взяті у еквімолярному співвідношенні, кінетичне рівняння відтворюється наступним чином:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2 \quad (7)$$

Або  $d\left(\frac{1}{C}\right) = kdt$ . Після інтегрування виразу (7) по часу в межах від 0 до  $t$  і за концентрацією від  $C_0$  до  $C$  отримаємо:

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



Або, вводячи  $x$ :

$$\frac{x}{C_0(C_0-x)} = kt \quad (9)$$

Період напіврозпаду, який відповідає  $x = \frac{C_0}{2}$ , для таких реакцій дорівнює

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0} \quad (10)$$

З (10) слідує, що чисельна величина константи швидкості реакцій другого порядку визначається вибором одиниці концентрації  $|k| = \frac{1}{\text{час} \cdot \text{конц}}$ , а період напіврозпаду для реакції другого порядку залежить від концентрації. Подібні співвідношення справедливі і для реакцій вище 2-го порядку.

### МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЇ

Експериментально отримані значення швидкостей реакцій  $r_1, r_2, r_3 \dots$  для відповідних концентрацій  $C_1, C_2, C_3 \dots$  відображають на графіку, який будують в координатах: швидкість-концентрація, яку беруть в першій, другій і т. д. степені і встановлюють, за яким степенем точки вкладаються на прямій. Ця степінь і буде шуканим порядком реакції. Цей спосіб не застосовується при дробовому порядку.

- Рівняння основного постулату хімічної кінетики  $r = kC^n$  логарифмують  $\ln r = \ln k + n \ln C$  і, підставляючи експериментальні результати, будують графік, на якому по осі ординат відкладають  $\ln r$ , а по осі абсцис  $\ln C$ . Кутовий коефіцієнт прямої буде шуканим порядком реакції. Спосіб застосовується для будь-якого порядку, цілого чи дробового.
- Використовуючи час періоду напіврозпаду, можна показати, що будь-яка реакція характеризується виразом  $t_{1/2} = A \cdot C_0^{1-n}$ , де  $A$  – стала для даної реакції величина. Якщо відомий період напіврозпаду для двох різних початкових концентрацій  $C_0^I$  і  $C_0^{II}$ , то

$$\frac{t_{1/2}^I}{t_{1/2}^{II}} = \left(\frac{C_0^I}{C_0^{II}}\right)^{1-n} \quad (11)$$

Звідси і визначається  $n$ . Отже, цей спосіб не застосовується для реакцій 1-го порядку, так як для них  $t_{1/2}$  не залежить від початкової концентрації і співвідношення (11) перетворюється на тотожність.

## ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

З підвищенням температури швидкість реакції, як правило, підвищується, а концентрація речовин від температури не залежить, відповідно, підвищення швидкості відбувається за рахунок підвищення константи швидкості. Кількісно ця залежність визначається основним рівнянням хімічної кінетики Арреніуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (12)$$

де  $A$  – передекспоненціальний множник, який є постійним для конкретної реакції;  $E$  - енергія активації реакції, яка означає надлишок енергії, що більша за середню, якою повинні володіти молекули, щоб при зіткненні між ними могла відбутися хімічна взаємодія.

Таким чином, *енергія активації* – це енергетичний бар'єр, який повинні подолати взаємодіючі частинки. Очевидно, чим більше цей бар'єр, тим менше активних, тобто здатних до взаємодії частинок, тому швидкість процесу буде нижчою. При значній величині  $E$  може трапитись, що впродовж тривалого часу не знайдеться ні однієї пари частинок, які здатні до взаємодії; в такому випадку кажуть про загальмованість процесу з кінетичних причин. Так як енергія активації є надлишок енергії, що більша за середню, то за своїм визначенням вона не може бути від'ємною, і якщо вона наближається до нуля, то, відповідно, для взаємодії не потрібно надлишок енергії, і більшість молекул, які мають середній запас енергії, будуть активними. В цьому випадку швидкість процесу максимальна і практично не буде залежати від температури. Енергія активації є другою важливою характеристикою

процесу. Логарифмуючи рівняння (12) і диференціюючи за  $T$  (за умови, що  $E$  і  $A$  не залежить від температури), отримаємо:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (13)$$

Оскільки  $E > 0$ , то з підвищенням температури константа швидкості будь-якої реакції зростає, при тому тим інтенсивніше, чим вище величина  $E$ . При  $E \rightarrow 0$ ,  $k \rightarrow A$  швидкість реакції перестає залежати від температури.

При інтегруванні (13) при  $E = \text{const}$ , отримаємо вираз

$$\ln k = -\frac{E}{R \cdot T} + \text{const}. \quad (14)$$

В координатах  $\ln k = -1/T$  ця залежність виражається прямою, тангенс кута нахилу якого дозволяє визначити величину  $E$  з експериментальних даних. Інтегрування виразу (14) в проміжку від  $T_1$  до  $T_2$  приводить до співвідношення  $\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ , з якого знаходять енергію активації процесу:

$$E = \left( \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}. \quad (15)$$

Вираз (15) дозволяє розрахувати енергію активації за двома значеннями констант швидкостей  $k_1$  і  $k_2$ , які отримані при двох температурах  $T_1$  і  $T_2$ .

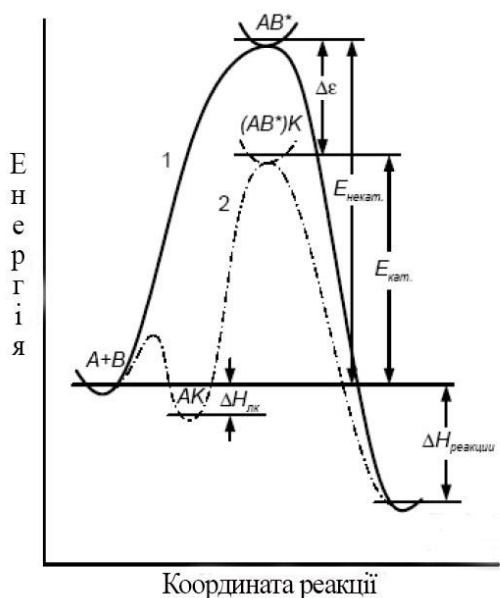
## КАТАЛІЗ

*Каталіз* – це зміна швидкості хімічної реакції в присутності каталізаторів. Каталіз називають *додатнім*, якщо швидкість реакції збільшується, і *від'ємним*, якщо швидкість зменшується. При гомогенному каталізі реагент і каталізатор знаходяться в одній фазі, при гетерогенному – в різних фазах.

*Каталізатор* – речовина, яка бере участь в реакції і змінює її швидкість, але залишається незмінною після того, як хімічна реакція

закінчується. Каталізатор, який гальмує проходження реакції, називають *інгібітором*. Біологічні каталізатори білкової природи називають *ферментами*.

Механізм дії каталізаторів полягає в тому, що вони утворюють проміжні сполуки з вихідними речовинами і тим самим змінюють шлях проходження реакції, при чому новий шлях характеризується іншою висотою енергетичного бар'єру, тобто енергія активації змінюється (рис.1). У випадку додатного каталізу вона зменшується, а у випадку від'ємного – збільшується. Якщо зміна енергії активації складає  $\Delta E = E_{\text{некат}} - E_{\text{кат}}$ , а передекспоненціальний множник в рівнянні Арреніуса (12) при додаванні



каталізатора змінюється несуттєво, то відношення константи швидкості каталітичної і некаталітичної реакції буде приблизно дорівнювати

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} \approx e^{\frac{\Delta E}{RT}}.$$

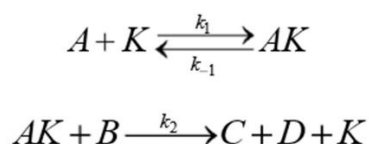
Рис.1 Енергетичні профілі гомогенної реакції: суцільна крива, яка відповідає реакції без каталізатора, пунктирна – каталітичній реакції.

Тепловий ефект каталітичної реакції – такий самий, як і за відсутності каталізатора. Наприклад при  $\Delta E \sim 40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  і  $T = 300 \text{ К}$ , швидкість реакції збільшується в  $9 \cdot 10^6$  разів.

Так як зміна термодинамічних функцій в хімічних реакціях визначається тільки станом реагентів і продуктів реакції і не залежить від проміжних стадій (закон Гесса), то каталізатор не може вплинути ні на тепловий ефект, ні на енергію Гіббса, ні на константу рівноваги (у випадку оборотної реакції). В останньому випадку каталізатор змінює лише час досягнення рівноваги, але не його термодинамічні характеристики.

## ГОМОГЕННИЙ КАТАЛІЗ

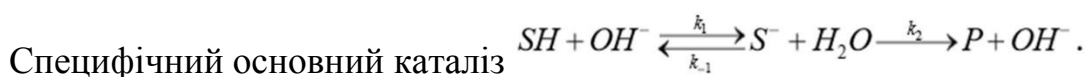
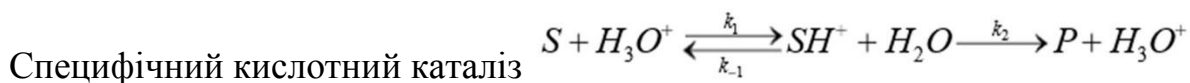
Найпростіша схема гомогенного каталізу включає в себе оборнене утворення проміжного комплексу каталізатора (K) з однією із реагуючих речовин A, B і перетворення цього комплексу в продукти реакції C, D з вивільненням каталізатора:



Застосування квазістаціонарного наближення до цієї схеми (за умови  $k_2 \gg k_{-1}$ ) дозволяє виразити швидкість утворення продуктів через концентрації реагентів і каталізатора:

$$r = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{k_{-1} + k_2} [K] \quad (16)$$

Це рівняння є основою кінетики гомогенно-каталітичних реакцій. З нього витікає, що швидкість реакції прямо пропорційна концентрації каталізатора, що підтверджується експериментальними даними для багатьох реакцій. Багато гомогенних реакцій каталізуються кислотами чи основами. Реакції, що каталізуються  $H^+$  ( $H_3O^+$ ) або  $OH^-$ , відносять до специфічного кислотного чи основного каталізу. Найпростіші механізми цих реакцій включають у себе оборотну взаємодію субстрату (S) з каталітичною частинкою та перетворення утвореного комплексу в продукт (P):



Специфічний кислотний каталіз є характерним для реакцій дегідратації спиртів і кето-єнольної таутомеризації, а специфічний основний каталіз – для альдегідної конденсації. Гідроліз складних ефірів прискорюється як в

кислотному, так і в лужному середовищі. Швидкість каталітичної реакції пропорційна концентрації протонованої форми субстрату:

$$r = k_2[SH^+] \quad (17)$$

В квазірівноважному наближенні цю концентрацію можна виразити через константу основності субстрату:

$$K_b = \frac{a_{SH^+}a_{H_2O}}{a_S a_{H_3O^+}} = \frac{[SH^+]}{[S]} \frac{\gamma_{SH^+}}{\gamma_S} \frac{a_{H_2O}}{a_{H_3O^+}} \quad (18)$$

$$[SH^+] = K_b[S] \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} = K_b[S]h_0 \quad (19)$$

де  $\gamma$  – коефіцієнт активності,  $a$  – активність,  $h_0 = \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}}$  – кислотність середовища, яка визначається за допомогою індикатора значенням  $K_b$ . Чим більше значення  $h_0$ , тим сильніше протонований субстрат. В розбавленому водному розчині всі коефіцієнти активності і активність води рівні 1, тому кислотність співпадає з концентрацією іонів гідроксонія:  $h_0 = [H_3O^+]$ .

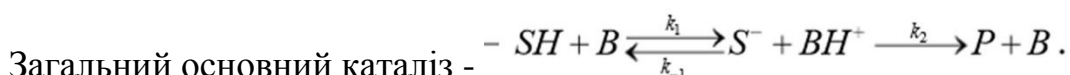
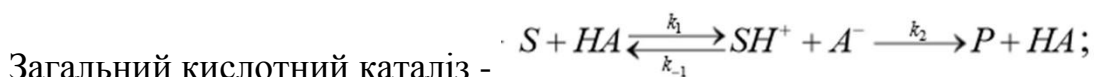
Логарифм кислотності, який взято з протилежним знаком, називають функцією кислотності Гаммета:  $H_0 = -lgh_0$ . Цю величину використовують для характеристики кислотності середовища в концентрованих водних розчинах, де активності значно відрізняються від концентрацій. В розбавлених водних розчинах функція кислотності співпадає з водневим показником:  $H_0 = pH$ .

Поточна концентрація субстрату зв'язана з його початковою концентрацією рівняння матеріального балансу:  $[S]_0 = [S] + [SH^+]$ . Враховуючи це співвідношення, а також рівняння (17) і (19), виражаємо швидкість каталітичної реакції через початкову концентрацію субстрату:  $r = k[S]_0$ , де ефективна константа швидкості  $k$  залежить від кислотності середовища  $h_0$ :

$$k = \frac{k_2 K_b h_0}{1 + K_b h_0} \quad (20)$$

Вимірюючи константу швидкості в розчинах з різною кислотністю, можна визначити значення  $k_2$  і  $K_b$ .

Загальний кислотний та основний каталіз реалізується кислотами (НА) та основами (В) Бренстеда:



В цьому випадку каталітичний ефект залежить від природи кислоти або основи, які є каталізаторами. Ця залежність визначається, головним чином, силою кислот та основ. Для реакцій загального кислотного чи основного каталізу з одним і тим самим субстратом відомі кореляційні співвідношення Бренстеда між константами швидкості каталітичних реакцій і константами кислотності  $K_a$  або основності  $K_b$  каталізатора:

$$k_{HA} = const \cdot K_a^\alpha,$$

$$k_B = const \cdot K_b^\beta,$$

де  $\alpha$  і  $\beta$  – емпіричні параметри, які не перевищують 1 і постійні для даної реакції.

При кінетичному аналізі загального кислотного каталізу на черзі з каталітичною дією кислот НА необхідно враховувати вплив іонів  $H_3O^+$  і самої води, тому кінетичні рівняння мають вигляд:

$$r = k_{HA}[HA] + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{H_2O}[H_2O] \cdot [S] \quad (21)$$

При постійних рН і концентраціях каталізатора це рівняння описує реакції першого порядку. Аналогічне рівняння для загального основного каталізу виглядає наступним чином:

$$r = k_B[B] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{H_2O}[H_2O] \cdot [SH] \quad (22)$$

Зі співвідношення для специфічного кислотного каталізу слідує, що константа швидкості залежить від коефіцієнтів активності, які, в свою чергу, визначаються іонною силою розчину. Тому зміна іонної сили розчину може вплинути на швидкість каталітичної реакції. Цей вплив називають *первинним сольовим ефектом*. Зі співвідношення (21, 22) для загального кисло-тотно-основного каталізу видно, що швидкість реакції залежить від концентрації кислоти або основи. Додавання до розчину однойменних іонів  $A^-$  або  $BH^+$  призведе до зміщення кисло-тотно-основної рівноваги і збільшенню цих концентрацій, оскільки

$$[HA] = [A^-] \cdot \left( \frac{[H^+] \gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{K_a \gamma_{HA}} \right), \quad (23)$$

Що вплине на константу швидкості. Цей вплив називають *вторинним сольовим ефектом*.



## Лабораторна робота №1

### ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ГІДРОЛІЗУ ЕСТЕРУ

Мета роботи: розрахувати константу швидкості і енергію активації реакції гідролізу етилацетату.

Прилади та реактиви: піпетка Мора на 50 і 2 мл, дві конічні колби на 100 мл, бюретка, секундомір, термостат, 1N соляна кислота, 0,1N розчин гідроксиду барія (барита), фенолфталеїн, дистильована вода.

#### Методика експерименту

Модельною для вивчення слугує реакція гідролізу етилацетату:



При великому надлишку води реакція протікає по першому порядку. Так як при кімнатній температурі швидкість цієї реакції мала, процес прискорюють введенням каталізатора, яким в даному випадку є іон водню.

В ході реакції, як випливає з рівняння, кількість оцтової кислоти повинна безперервно зростати, в той час як кількість кислоти – каталізатора повинна залишатися незмінною. Тому об'єм лугу, який використовують для титрування, повинен безперервно зростати.

Для досліду в невелику колбу заливають 50 мл 1N розчину соляної кислоти і колбу на 30 хв поміщають у термостат. В цей час готують все необхідне для титрування. В конічну колбу об'ємом 100 мл наливають 50 мл дистильованої води, додають 3 краплі фенолфталеїну і ставлять колбу на лід. Рівень 0,1N барита, який використовується для титрування, встановлюють в бюретці на нульовому рівні і готують суху піпетку Мора на 2 мл. Коли приготування закінчено, і кислота в реакційній колбі набула температури термостата, піпеткою відбирають 2 мл етилацетату і вливають в колбу з кислотою. В момент потрапляння першої краплини запускають секундомір. Колбу закривають, сильно збовтують і залишають в термостаті до кінця досліду.

Перша проба реакційної суміші титрується після 10 хв після початку реакції. Тому за 1 хв до строку, тобто через 9 хв після початку реакції, набирають піпеткою 2 мл реакційної суміші і вливають у колбу з охолодженою на той час водою, коли стрілка секундоміра буде на 10 хв. Охолоджену і розбавлену пробу титрують 0,1N розчином барита. Наступні проби титрують через 20, 30, 45, 60 і 90 хв після початку реакції, кожного разу повторюючи описану процедуру. Результати титрування заносять в *таблицю 1*. Оскільки за 90 хв реакція не закінчиться, а швидкість її стає малою, склянку з реакційною сумішшю залишають на ніч і проводять останнє титрування через добу.

*Таблиця 1*

**Експериментальні і розрахункові дані реакції гідролізу етилацетату**

<b>T, K</b>	<b>t, хв</b>	<b>Об'єм титранту <math>V_i</math>, мл</b>	<b><math>V_{\infty} - V_i</math>, мл</b>	<b>K</b>	<b><math>k_{cp}</math></b>	<b>E, кДж/моль</b>
<b><math>T_1</math></b>	10					
	20					
	30					
	45					
	60					
	90					
	$\infty$					
<b><math>T_2</math></b>	10					
	20					
	30					
	45					
	60					
	90					
	$\infty$					

Розрахунок константи швидкості проводять на основі співвідношення:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (25)$$

Відношення концентрацій етилацетату  $C_1$  і  $C_2$ , які залишаються до моментів часу  $t_2$  і  $t_1$ , може бути замінено рівним йому відношенням різниці об'ємів барита, який було використано на останнє титрування і на титрування в момент часу  $t$ , тому їх різниця пропорційна ще не утвореній оцтовій кислоті до моменту часу  $t$ , а отже – кількості етилацетату, що не прореагував, до моменту часу  $t$ . Замінивши в рівнянні концентрації на відповідні різниці об'ємів, отримаємо:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{V_\infty - V_1}{V_\infty - V_2} \quad (26)$$

З рівняння (26) вираховують константу швидкості для проміжків часу: 10-20, 10-30, 10-45, 10-60, 10-90, 20-30, 20-45, 20-60, 20-90, 30-45, 30-60, 30-90, 45-60, 45-90, 60-90 хв і вираховують її значення.

Дослід повторюють за іншої температури, яка відрізняється від першої на 10-15 градусів, і за двома значеннями констант швидкості знаходять енергію активності реакції за рівнянням.

#### Звіт по виконанню роботи

має містити:

- теоретичне обґрунтування експериментальної частини роботи і методику експерименту;
- розрахунок константи швидкості і її середнього значення;
- мотивоване пояснення помилки вимірювання всіх величин.

## Лабораторна робота №2

### ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ОМИЛЕННЯ ЕТИЛАЦЕТАТУ

Мета роботи: розрахувати величини константи швидкості і енергії активації реакції омилення етилацетату.

Прилади і реактиви: 1/40N розчин NaOH, 1/60N розчин  $CH_3COOC_2H_5$ , 0,01N розчин соляної кислоти, лід чи охолоджена дистильована вода, розчин фенолфталеїну, дві колби на 100 мл, секундомір, термостат, термометр.

#### Методика експерименту

Реакції омилення етилацетату



протікає за другим порядком. Якщо вихідні концентрації ефіру і лугу не однакові і рівні  $a$  і  $b$  молей, то диференційне кінетичне рівняння має вигляд:

$$k = \frac{1}{(b-a)(t_2-t_1)} \ln \frac{(b-x_2)(a-x_1)}{(b-x_1)(a-x_2)}, \quad (30)$$

де  $x_1$  і  $x_2$ - концентрації  $CH_3COONa$  чи  $C_2H_5OH$ , які утворилися відповідно до моменту часу  $t_2$  і  $t_1$ . Для досліду беруть дві 100 мл колби, в одну наливають піпеткою чи бюреткою 50 мл 1/40N розчину NaOH, в іншу – 50...60 мл 1/60N розчину  $CH_3COOC_2H_5$ . Колби закривають пробками і розміщують в термостат з температурою 25°C до підвищення температури. Наповнюють бюретку 0,01N розчином соляної кислоти (для титрування лугу), а в холодильник (чи на лід) ставлять колбу об'ємом 500 мл з дистильованою водою. Після того, як температура розчинів в колбах зрівнялась з температурою термостату, відбирають піпеткою 50 мл нагрітого в термостаті етилацетату і переливають в колбу з розчином гідроксиду натрію, і в момент змішування вмикають термостат. Реакційну суміш перемішують і ставлять в термостат.

В конічну колбу для титрування наливають мірним циліндром 50 мл охолодженої води і 3 краплі спиртового розчину фенолфталеїну. Через 4 хв після змішування розчинів ефіру і лугу піпеткою на 10 мл відбирають 10 мл суміші і в момент часу, який відповідає 5 хв після початку реакції, вливають відібраний об'єм в колбу для титрування. Пробу негайно титрують розчином соляної кислоти до знебарвлення розчину. По завершенню титрування колбу ополіскують водою і перед відбиранням наступної проби також наливають 50 мл охолодженої води і 3 краплі фенолфталеїну. Через 14 хв беруть наступну пробу і точно через 15 хв вливають її в колбу для титрування. Наступні титрування проводять через 25, 40 і 60 хв після початку реакції.

Для розрахунків константи швидкості необхідно зробити ще одне титрування, яке відповідає практично повному завершенню реакції омилення. Щоб прискорити закінчення, останню пробу треба нагріти. Для цього в чисту колбу переносять 10 мл реакційної суміші, закривають колбу пробкою зі вставленою в неї довгою скляною трубкою, яка слугує зворотнім холодильником, і поміщають в баню з киплячою водою на 30-40 хв. Згодом колбу з пробкою охолоджують під краном і в ній же титрують суміш.

При розрахунках константи швидкості з рівняння (30) концентрації  $(b - a)$ ,  $(a - x_1)$ ,  $(a - x_2)$ ,  $(b - x_1)$ ,  $(b - x_2)$  замінюють пропорційними їм об'ємами 0,01N розчину соляної кислоти, який було витрачено на титрування.

Різницю  $(b - a)$  замінюють пропорційним їй об'ємом соляної кислоти, який було затрачено на останнє титрування. Різниці  $(b - x_1)$  і  $(b - x_2)$ , які рівні концентраціям непрореагованого лугу до моменту часу  $t_2$  і  $t_1$ , очевидно пропорційні витраченим на титрування об'ємам соляної кислоти  $V_1$  і  $V_2$ , і різниці  $(a - x_1)$  і  $(a - x_2)$ , замінюють відповідними  $(V_1 - V_\infty)$  і  $(V_2 - V_\infty)$ . Після підстановки в (30) отримаємо:

$$k' = \frac{1}{V_\infty(t_2 - t_1)} \ln \frac{V_2(V_1 - V_\infty)}{V_1(V_2 - V_\infty)}, \quad (31)$$

Такий самий дослід повторюють для іншої, більш високої температури, наприклад, при 35°C. За двома значеннями константи швидкості  $k'_{t_1}$  і  $k'_{t_2}$  розраховують енергію активації за рівнянням (6).

*Таблица 3*

[illegible]

### Звіт по виконанню роботи

має містити:

- теоретичне обґрунтування експериментальної частини роботи і методику експерименту;
- експериментально виміряні об'єми титрування;
- графіки залежності: об'єм титранту – час, логарифм константи швидкості реакції – зворотна температура;
- розрахунок константи швидкості і її середнього значення;
- мотивоване пояснення помилки вимірювання всіх величин.

## Лабораторна робота №3

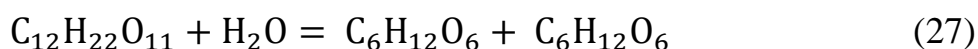
### ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ ІНВЕРСІЇ ТРОСТИННОГО ЦУКРУ

Мета роботи: визначення константи швидкості інверсії тростинного цукру, засвоєння графічного методу визначення константи швидкості реакції першого порядку.

Прилади та реактиви: тростинний цукор чи сахароза, 1N соляна кислота, мірні піпетки на 25 мл, технічні ваги, поляриметри, поляриметрична трубка, фільтрувальний папір.

#### Методика експерименту

Тростинний цукор  $C_{12}H_{22}O_{11}$  у водному розчині зазнає перетворень, які називають інверсією цукру. Взаємодіючи з водою, він розпадається на фруктозу за рівнянням:



За наявності надлишку води ця реакція протікає як реакція першого порядку, тому константа швидкості реакції виражається рівнянням  $k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \ln \frac{C_1}{C_2}$ . Для реакції першого порядку концентрації  $C_1$  і  $C_2$  можуть бути виражені будь-якими пропорційними їм величинами. В даній роботі співвідношення концентрацій виражається через зміну кута обертання площини поляризації світла, який проходить крізь розчин.

Тростинний цукор і глюкоза обертають площину поляризації вправо, а фруктоза – вліво. Так як фруктоза дає більш інтенсивне обертання вліво, ніж глюкоза – вправо, то по мірі розвитку реакції кут обертання вправо більше, ніж це відповідає убуттю концентрації цукру, приходить через нуль і до кінця реакції стає від'ємним. Кут обертання площини поляризації розчином цукру визначається за допомогою поляриметра. Основними частинами приладу є поляризатори 3 і 4 і аналізатор 6. Поляризатори і аналізатор



складаються з призм Ніколя (перший з двох чи трьох, другий з двох), шкали та окуляру.

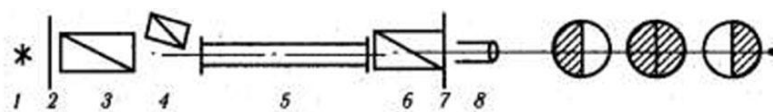


Рис.1. Схема поляриметра: 1-джерело світла, 2 – світлофільтр, 3,4 – поляризатори, 5- трубка з розчином, 6 – аналізатор, 7 – шкала, 8 – окуляр

Дослід починається з визначення «нульового відліку». Для цього поляриметричну трубку наповнюють дистильованою водою, розташовують її в поляриметрі і, повільно повертають лімб, отримуючи рівномірне затемнення всього поля зору. Роблять розрахунок кута обертання за допомогою ноніуса. Якщо перший штрих ноніуса виявився відхиленням відносно нульового штриха лімба за годинниковою стрілкою, то поправку вважають додатною. Після цього воду з трубки виливають і покривне скло протирають м'якою тканиною чи фільтрувальним папером. Вазать на технічних терезах 10 г цукру і розчиняють його в мірній колбі на 50 мл. Якщо розчин виходить мутним, його фільтрують. В чисту суху колбу наливають піпеткою 25 мл 1N розчині соляної кислоти (іони водню є каталізатором). В момент змішування розчинів запускають секундомір. Цей момент вважають початком реакції інверсії. Закривають один кінець трубки покривним склом, прижимають його кільцем з нарізкою, трубку споліскують невеликою кількістю реакційної суміші і встановлюють її на поляриметр. Через 10 хв після початку роблять перший відлік кута обертання поляризації, згодом відлік повторюють через 20, 40, 80 і 120 хв після початку реакції.

Закінчивши виміри, переливають розчин з трубки в колбу і залишають його на 2-3 дні, або нагрівають до 60°C і охолоджують до кімнатної температури. Після цього роблять останні виміри кута  $\alpha_{\infty}$ , який відповідає практично повному закінченню реакції. Константу швидкості розраховують за рівнянням:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{\alpha_1 - \alpha_\infty}{\alpha_2 - \alpha_\infty} \quad (28)$$

де  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_\infty$  - кути, які виміряні в моменти часу  $t_2, t_1$  і після закінчення реакції.

Результати спостережень и розрахунків представляють у таблиці 2 і графіком  $\ln(\alpha_i - \alpha_\infty) = f(t)$ .

*Таблиця 2*

**Кут обертання площини поляризації при інверсії тростинного цукру і кінетичні параметри даного процесу.**

Час від початку реакції	$\alpha_i$	$\alpha_i - \alpha_\infty$	k	$k_{cp}$	$k_{граф}$
10					
20					
30					
45					
60					
$\infty$					

### Звіт по виконанню роботи

має містити:

- теоретичне обґрунтування експериментальної частини роботи і методику експерименту;
- експериментально виміряні кути;
- графіки залежності  $\ln(\alpha_i - \alpha_\infty)$  - час;
- розрахунок константи швидкості і її середнього значення;
- мотивоване пояснення помилки вимірювання всіх величин.

## Лабораторна робота № 4

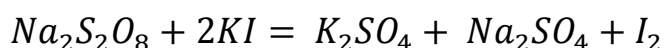
### ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ДРУГОГО ПОРЯДКУ

Мета роботи: визначити константу швидкості реакції другого порядку з експериментальних даних.

Прилади та реактиви: персульфат калію чи натрію 0,05N , йодистий калій 0,1N, тіосульфат натрію 0,01N , шість колб на 250 мл, піпетки на 50 і 25 мл, циліндр на 100 мл, бюретка на 25 мл для тіосульфату натрію.

#### Теоретичне обґрунтування

Зручним об'єктом для дослідження кінетики реакції другого порядку є реакція окиснення йодистого калію персульфатом натрію:



Одним з продуктів реакції є вільний йод, який дозволяє виміряти швидкість хімічної реакції. Визначення кількості йоду, який утвориться в процесі реакції, полягає в додаванні до реакційної суміші заданої кількості тіосульфату натрію і визначенні часу перебігу реакції.

В момент, коли тіосульфат повністю прореагує, в розчині з'явиться вільний йод, який в присутності крохмалю буде надавати розчину синього забарвлення. Кількість моль-екв тіосульфату натрію, яку було додано до реакційної суміші, рівна кількості моль-екв йодистого калію чи персульфату натрію, які прореагували до часу появи синього забарвлення. Таким чином, час від початку реакції до появи синього кольору буде характеризуватися часом, за який до реакції вступило число моль-екв реагенту, рівне кількості моль-екв тіосульфату натрію, доданого до реакційної суміші.

Об'єктом дослідження слугує реакція окиснення йодистого калію персульфатом калію чи персульфатом натрію. Кінетичне рівняння другого порядку, якщо реагуючі речовини беруться в однакових кількостях, в інтегральній формі має вигляд:

$$k \cdot t = \frac{x}{a(a-x)}.$$

Звідси випливає, що залежність між відношенням кількості речовини, яка прореагувала, до кількості речовини, яка не прореагувала  $\frac{x}{(a-x)}$  і часом має лінійний характер, при чому нахил прямої лінії пов'язаний з константою швидкості виразом  $t g \alpha = a k$ .

#### Методика експерименту

В 6 колб за допомогою піпетки вводять по 50 мл персульфату калію чи натрію. Потім з бюретки додають 2, 5, 10, 15, 20 і 25 мл тіосульфату натрію. За допомогою циліндра додають дистильовану воду: 98, 95, 90, 85, 80 і 75 мл (об'єм розчину у всіх колбах буде однаковим). Додають до кожного розчину декілька крапель крохмалю. За допомогою піпетки вводять в кожную колбу 25 мл розчину йодистого калію. Момент додавання йодистого калію відмічають як початок реакції в хвилинах і секундах (таблиця 4).

Подальший хід роботи зводиться до спостережень за зміною кольору і фіксуванням часу появи синього забарвлення, яке свідчить про нейтралізацію даної порції тіосульфату в реакційній суміші.

Таблиця 4

#### Склад і кількості

Речовина	Об'єм розчину, мл					
	Номер колби					
	I	II	III	IV	V	VI
$Na_2S_2O_8$	50	50	50	50	50	50
$Na_2S_2O_3$	2	5	10	15	20	25
$H_2O$	98	95	90	85	80	75
<b>Крохмаль</b>						
$KI$	25	25	25	25	25	25

За експериментальними даними будують графік залежності  $\frac{x}{(a-x)}$  від  $t$ . Кількість  $x$  (в моль-екв) йодистого калію, який прореагував за певний проміжок часу, рівна числу моль-екв тіосульфату натрію в реакційній суміші.

$$x = \frac{V \cdot 0,01}{1000},$$

де  $V$  - об'єм розчину тіосульфату натрію в мл.

Якщо побудована залежність має лінійний характер, то з неї можна розрахувати константу швидкості процесу. Константа швидкості  $k$ , яка характеризується швидкістю реакції для даного об'єму реакційної суміші, розраховується за нахилом лінії  $k = \left(\frac{1}{a}\right) \operatorname{tg} \alpha$ .

Константа швидкості реакції в будь-якому об'ємі  $k' = k \cdot V_p$ , де  $V_p$  - об'єм реакційної суміші, для якого отримана константа швидкості.

#### Звіт по виконанню роботи

має містити:

- теоретичне обґрунтування експериментальної частини роботи і методику експерименту;
- експериментально виміряні проміжки часу;
- графіки залежності:  $\frac{a}{(a-x)}$  час, константа швидкості реакції – зворотна температура;
- розрахунок константи швидкості;
- мотивоване пояснення помилки вимірювання всіх величин.

## Лабораторна робота №5

### ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ АКТИВАЦІЇ ГОМОГЕННОЇ РЕАКЦІЇ

Мета роботи: визначити константу швидкості реакції окиснення йодистого калію (чи натрію) при трьох температурах і розрахувати енергію активації з графічної залежності.

Прилади та реактиви: штатив з пробірками, піпетка на 2 мл, термостати; йодистий калій 0,1N; персульфат калію чи натрію 0,05N; тіосульфат 0,01N.

#### Теоретичне обґрунтування

Реакцію окиснення йодид-іона персульфатом калію відносять до реакцій другого порядку, кінетичне рівняння яких можна записати так:

$$W = kC_A C_B,$$

де  $C_A$  – концентрація йодистого калію,  $C_B$  – концентрація персульфату калію.

Якщо виміряти швидкість в початковий період її протікання, коли початкові концентрації реагуючих речовин ще не встигли суттєво змінитися, то зміна концентрації одного реагенту  $\Delta C_A$  мала, і похідну від концентрації по часу можна замінити відношенням кінцевих перетворень:  $w = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t}$ . Тоді кінетичне рівняння для описаного процесу можна представити у вигляді виразу:  $-\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = kC_{0,A}C_{0,B}$ .

Якщо  $C_{0,A} = C_{0,B}$ ;  $C_A = const$  (це означає, що в різних дослідах початкові концентрації реагентів беруться однаковими і визначається проміжок часу  $\Delta t$ , за який концентрація речовини А зміниться на одну і ту саму величину  $C_A$ ), то  $k \sim \frac{1}{\Delta t}$  і інтегральна форма рівняння Арреніуса приймає вигляд:

$$\ln\left(\frac{1}{\Delta t}\right) = -\frac{\Delta E}{RT} + const.$$

Таким чином, енергію активації можна знайти за графіком, який побудований в координатах  $\ln\left(\frac{1}{\Delta t}\right) - \frac{1}{t}$ , за формулою  $\Delta E = -Rt \operatorname{tg} \alpha$ .

### Методика експерименту

В три пробірки (на пів об'єму) наливають йодистого калію, в три інші пробірки – персульфат. В шість пробірок наливають по 2 мл тіосульфату натрію (по дві на кожну температуру) і декілька крапель крохмалю, після чого поміщають їх в термостати з різною температурою.

Далі готують реакційну суміш, починаючи з найменшої температури. Піпеткою додають в пробірку з тіосульфатом натрію 2 мл персульфату і 2 мл йодистого калію. В момент додавання йодистого калію фіксують час початку реакції. Те ж саме роблять з більш високими температурами. В момент появи синього забарвлення ще раз фіксують час і розраховують часовий проміжок  $\Delta t$ , за який концентрація реагуючих речовин змінюється на одну і ту саму величину.

Усереднюють часовий проміжок  $\Delta t$  з двох пробірок для кожної температури і будують графік залежності  $\ln\left(\frac{1}{\Delta t}\right) - \frac{1}{t}$ , з якого з а формулою  $\Delta E = -Rtga$  розраховують енергію активації реакції.

### Звіт по виконанню роботи

має містити:

- теоретичне обґрунтування експериментальної частини роботи і методику експерименту;
- експериментально виміряні проміжки часу і їх усереднені значення;
- графіки залежності:  $\ln\left(\frac{1}{\Delta t}\right) - \frac{1}{t}$ ;
- розрахунок енергії активації;
- мотивоване пояснення помилки вимірювання всіх величин.

## Лабораторна робота №6

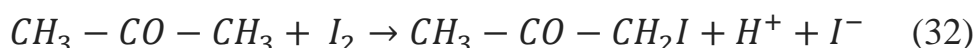
### ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ ДРУГОГО ПОРЯДКУ НА ПРИКЛАДІ РЕАКЦІЇ ЙОДУВАННЯ АЦЕТОНУ В КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Мета роботи: дослідити залежність константи швидкості реакції від початкової концентрації каталізатора, а також вивчити первинний та вторинний сольовий ефект.

Прилади та реактиви: штатив з пробірками, піпетка на 2 мл; 0,1N розчин йоду в 4% розчині KI, соляна кислота концентрацією від 0,3 до 1,5N і дистильована вода.

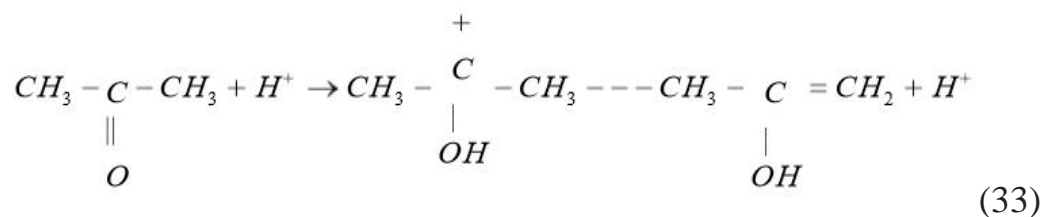
#### Теоретичне обґрунтування

Йодування ацетону каталізується в водних розчинах протонами

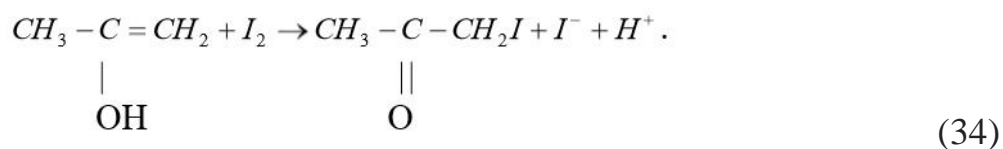


і протікає у дві стадії:

1) єнолізація ацетону (з утворенням проміжних речовин)



2) взаємодія йоду з єнольною формою



Перша реакція протікає значно повільніше, ніж друга, тому швидкість процесу визначається швидкістю першої стадії, яка пропорційна концентрації ацетону і іонів водню, але не залежить від концентрації йоду. Реакція



проходить автокаталітично, так як прискорюється одним з продуктів реакції. В нейтральному розбавленому розчині вона протікає дуже повільно.

Швидкість витрачання ацетону виражається кінетичним рівнянням другого порядку згідно з рівнянням лімітуючої стадії:

$$-\frac{dC}{dt} = k(C_0 - C_x)(C_{0,H^+} + C_x) \quad (35)$$

де  $C_0$  – концентрація ацетону початкова;  $C_{0,H^+}$  – початкова концентрація іонів водню;  $C_x$  – концентрація ацетону, яка зазнала перетворень впродовж часу  $t$  (зменшення концентрації);  $t$  – час від початку реакції до даного виміру.

Інтегрування виразу (35) дає рівняння константи швидкості процесу:

$$k = \frac{2,303}{t \cdot C_0 + C_{OH^+}} - \lg \frac{C_0 \cdot C_{OH^+} + C_x}{C_{OH^+} \cdot C_0 - C_x} \quad (36)$$

Для графічної перевірки це рівняння використовують в лінійній формі:

$$\lg \frac{C_{OH^+} + C_x}{C_0 - C_x} = k \frac{C_0 + C_{OH^+}}{2,303} \cdot \tau + \lg \frac{C_0}{C_{OH^+}} \quad (37)$$

### Методика експерименту

В роботі досліджується залежність константи швидкості реакції від початкової концентрації каталізатора, а також вивчається первинний та вторинний сольовий ефект.

В кожному з чотирьох 200 мл мірних колб вливають 25 мл 0,1N розчину йоду в 4% розчині KI, додають до нього 25 мл соляної кислоти концентрацією від 0,3 до 1,5N і розбавляють дистильованою водою до об'єму 150 мл.

Ацетон – близько 1,5 г – набирають піпеткою (1,6-2,0 мл) і зливають в колбу, яка містить 10 мл води. Приготований розчин ацетону зливають в колбу з розчином йоду і кислоти, після чого суміш доводять до мітки дистильованою водою. Момент вливання ацетону приймають за початок

реакції. Аналогічну процедуру виконують з іншими розчинами йоду з інтервалом в 2-3 хв.

Першу пробу об'ємом 10 мл беруть одразу ж після доведення суміші до мітки. Наступні проби того ж об'єму доцільно брати через кожні 15-20 хв (всього 8-10 проб). Чим менше концентрація кислоти, тим рідше слід брати проби.

Аналіз проб ведуть наступним чином: пробу 10 мл вливають в 10 мл 0,1N розчин  $NaHCO_3$  і титрують за йодом 0,01N розчином  $Na_2S_2O_3$  з крохмалем в якості індикатора. З ходом реакції час між послідовними титруваннями слід збільшувати.

Концентрацію ацетону визначають за рівнянням

$$C_x = \frac{n_0 - n_t}{10} \cdot \frac{N}{2} \quad (38)$$

де  $n_t$  – кількість 0,01N  $Na_2S_2O_3$ , який було використано на титрування в момент початку реакції, мл;  $n_0$  – кількість  $Na_2S_2O_3$ , яка має бути використана на титрування в момент початку реакції, мл;  $N$  – нормальність розчину  $Na_2S_2O_3$ .

Значення  $n_0$  практично визначати не вдається, оскільки від моменту вливання ацетону до моменту взяття першої проби проходить деякий час. Тому для визначення  $n_0$  будують графік в координатах  $n = f(\tau)$  і екстраполюючи до  $t = 0$  знаходять шукану величину.

#### Звіт по виконанню роботи

має містити

- Розрахунок константи швидкості проводять для кожної проби і знаходять середнє значення.

- Використовуючи лінійну форму рівняння (37), будують графік в координатах  $\lg \frac{C_{OH^+} + C_x}{C_0 - C_x}, t$ . З нахилу кожної прямої знаходять значення констант швидкості і порівнюють з розрахованим  $k_{cp}$ .
- Будують графік залежності константи швидкості від концентрації.
- Дані експерименту і розрахунки поміщають в *таблицю 5*.

*Таблиця 5*

Об'єм проби, яку титрують – 10 мл, ...г-екв/л,							
об'єм кислоти, яку додають – 25 мл, ...г-екв/л,							
Нормальність кислоти - ...N							
№	$t$	$n_t$	$C_x$	$\lg \frac{C_{OH^+} + C_x}{C_0 - C_x}$	k	$k_{cp}$	$\lg k_{cp}$

## Лабораторна робота №7

### 1) ВИВЧЕННЯ ПЕРВИННОГО СОЛЬОВОГО ЕФЕКТУ

Мета роботи: вивчити первинного та вторинного сольових ефектів.

Прилади та реактиви: штатив з пробірками, піпетка на 2 мл; соляна кислота, нейтральна сіль.

#### Теоретичне обґрунтування

Первинний сольовий ефект полягає у збільшенні каталітичної дії кислоти при додаванні нейтральної солі, яка не має спільного аніона з кислотою, яка каталізує реакцію.

#### Методика експерименту

За постійної початкової концентрації соляної кислоти проводять 5 дослідів. Перший з них – без додавання солі, а наступні – з додаванням в такій кількості, щоб концентрація її в реакційній суміші змінювалась в проміжках від 0,025 до 0,2N. Результати оформляють у таблицю, будують графік залежності  $n_{\tau} = f(\tau)$  і константи швидкості від концентрації солі.

### 2) ВИВЧЕННЯ ВТОРИННОГО СОЛЬОВОГО ЕФЕКТУ

#### Теоретичне обґрунтування

Вторинний сольовий ефект полягає в тому, що при додаванні в реакційну суміш солі кислоти, яка каталізує реакцію, каталітична дія останньої може спочатку зменшуватися, а згодом збільшуватися з підвищенням концентрації солі.

#### Методика експерименту

Каталізатором є 0,1N оцтова кислота, добавки – оцтовокислий натрій. При постійній температурі проводять 8-10 дослідів, при тому максимальна концентрація солі не повинна перевищувати 0,2N. Декілька дослідів повинні бути зроблені в проміжку до 0,02N концентрації солі, так як характерний для

вивчення ефект мінімуму спостерігається приблизно при 0,01N солі.  
Отримані дані заносять до таблиці, будують графіки залежності.

Звіт по виконанню роботи

має містити:

- теоретичне обґрунтування експериментальної частини роботи і методику експерименту;
- оформлені таблиці до проведених дослідів;
- графіки залежності:  $n_{\tau} = f(\tau)$  і константи швидкості від концентрації солі;

## Лабораторна робота №8

### ДОСЛІДЖЕННЯ ШВИДКОСТІ ОКИСНЕННЯ МЕТАЛІВ ЗА ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Мета роботи: дослідити кінетику газової корозії за методикою періодичного зважування

#### Теоретичне обґрунтування

Прикладом газової корозії металів може служити окиснення останніх за високих температур. При кімнатній температурі окиснення металів частіше за все обмежується потускнінням чи утворенням тонких плівок. Завдяки малій дифузії кисню до поверхні металу при таких температурах товщина цих плівок практично не збільшується. Особливе положення в умовах хімічних виробництв має газова корозія за високих температур. Така корозія є рівномірною, так як розповсюджується углиб металу майже однаково по всій поверхні, а утворена плівка із продуктів корозії має однакову товщину по всій поверхні, яка кородує.

Швидкість газової корозії оцінюють за приростом ваги з квадратного метра поверхні в одиницю часу чи по глибині корозії.

З підвищенням температури швидкість корозії збільшується, так як збільшується швидкість дифузії і хімічних процесів. Наслідком цього є те, що плівки продуктів корозії потовщуються. Збільшення товщини плівки на різних металах протікає по різним законам: прямолінійному, параболічному і логарифмічному. Дана обставина обумовлюється головним чином природою утворених оксидів, а також цілісністю покриття. В металів, на яких при окисненні не утворюється захисна плівка, швидкість зростання залишається постійною. Її товщину розраховують за формулою

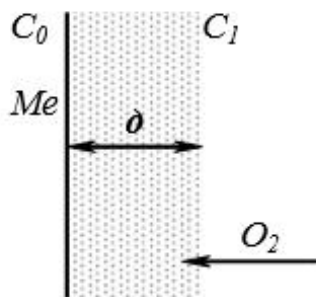
$$\frac{d\delta}{dt} = k_{\delta}\Delta C \quad (39)$$

$$\delta = kt + A \quad (40)$$

де  $\delta$  – товщина слою продукту корозії,  $k_\delta$  – коефіцієнт швидкості процесу,  $\Delta C$  – рушійна сила процесу,  $A$  – постійна інтегрування.

Константа інтегрування визначає товщину плівки в початковий момент окиснення, тобто  $t = 0$ . Якщо окиснення починається на чистій поверхні, то  $A = 0$ .

Ряд металів, які застосовуються в хімічній технології, окислюється за параболічним законом, наприклад, метали, на яких в результаті хімічної корозії можна отримати суцільні плівки.



Уявімо суцільну плівку товщиною  $\delta$ , яка знаходиться на поверхні метала, що окислюється (рис.2). Для цього випадку маємо співвідношення

$$\frac{dG}{dt} = DF \frac{dC}{d\delta} \quad (41)$$

де  $G$  – кількість дифундуючої речовини,  $t$  – час,  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $\frac{dC}{d\delta}$  – градієнт концентрації,  $F$  – площа окиснення.

Рис.2 Схема дифузії кисню крізь плівку при зіткненні з металом. Якщо прийняти, що в процесі окиснення встановлюється стаціонарний режим дифузії, тобто не відбувається накопичення дифундуючої речовини в будь-якому з перерізів плівки, то похідна  $\frac{dC}{d\delta}$  замінюється співвідношенням  $\frac{C_0 - C_1}{\delta}$ , де  $C_0$  – концентрація кисню на зовнішній поверхні плівки на межі повітрям,  $C_1$  – концентрація кисню на внутрішній поверхні плівки на межі з металом. Тоді швидкість дифузії

$$U_D \frac{dG}{dt} = D \frac{C_0 - C_1}{\delta} \quad (42)$$

для одиничної поверхні пропорційна різниці концентрацій кисню і обернено пропорційна товщині слою.

Причому, що на кородуючому металі вже мається захисна плівка, а процес йде в дифузній області, і весь кисень, дифундуючи крізь плівку, не накопичується, тобто негайно вступає в реакції. Для такого випадку швидкість збільшення плівки  $U_{\text{кор}}$  може бути рівна швидкості дифузії кисню  $U_D$

$$U_{\text{кор}} = U_D = D \frac{c_0}{\delta} \quad (43)$$

За постійних умов окиснення (парціальний тиск кисню і температура процесу рівні константі, наприклад, при дії повітря, який підігріто до деякої температури).

$$U_{\text{кор}} = \frac{d\delta}{dt} = \frac{k_D}{\delta} \quad (44)$$

після інтегрування

$$\delta^2 = k_D t + A \quad (45)$$

В деяких випадках, наприклад при наявності в зростаючій плівці тріщин (через нагрівання чи охолодження), а також при порівняно невисоких температурах, корозія металів протікає по логарифмічному закону

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{K}{e^\delta} \quad (46)$$

чи

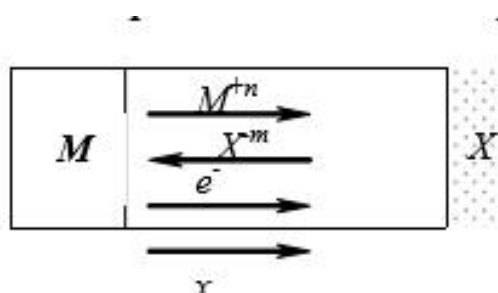
$$\delta = \ln kt \quad (47)$$

При збільшенні температури швидкість окиснення зростає. Це відбувається тому, що зі зростанням температури збільшується швидкість дифузії кисню і константа швидкості окиснення відповідно з рівнянням Арреніуса

$$\ln k = A - \frac{E}{RT} \quad (48)$$



Переміщення речовини через шар продукту реакції окиснення – окалину- здійснюється шляхом незалежного переміщення заряджених



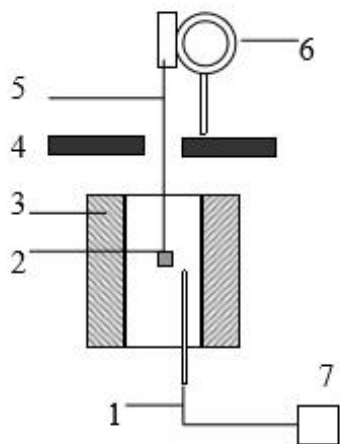
частинок: іонів і електронів. Згідно зі схемою, яка зображена на рис. 3, катіони та електрони рухаються в одному напрямку – від границі окалини з металом до границі з неметалом, аніони – в

протилежному напрямку.

Рис. 3 Схема руху частинок при окисненні металу.

Процес перенесення крізь шар окалини є лімітуючою стадією процесу окиснення: перехід іонів чи електронів крізь поверхню розділення фаз протікає без труднощів, тому на міжфазних границях існує термодинамічна рівновага.

#### Методика експерименту



Дослідження кінетики газової корозії проводять за методикою періодичного зважування на лабораторній установці, схема якої зображена на рис.4

Рис.4 Схема установки для вивчення швидкості газової корозії за високих температур.

Досліджуваний зразок 2 підвішують на ніхромовому чи кварцевому підвісі 5, який складається з кількох частин, в вертикальній трубчатій печі опору 3, до коромисла аналітичних терезів 6. Температуру в печі вимірюють хромель-алюмінієвою термопарою 1 і записують на потенціометрі КСП – 4-7. Кінець термопару повинен знаходитися поблизу досліджуваного зразка. Щоб уникнути нагрівання терезів, між піччю і терезами встановлюють екран 4.

Робота по дослідженню швидкості окиснення металу проводиться наступним чином: вмикають обігрів печі і потенціометр КСП – 4. З досягненням заданої температури підвищують в печі досліджуваний зразок 2 і через 1 – 2 хв його зважують. За цей час зразок приймає температуру печі, але ще не встигає помітно окислитися. Далі впродовж 1 – 2 годин в задані проміжки часу проводять подальші зважування зразка. Із закінченням дослідів при даній температурі зразок виймають, і встановлюють в печі наступну температуру, підвищують наступний зразок того ж металу і повторюють дослід в тому ж порядку.

Результати дослідів по дослідженню кінетики газової корозії зводять в таблицю. По табличним даним для кожної температури будують графіки в координатах  $G_1 - t$ ,  $\Delta G_1^2 - t$  і  $\Delta G_1 - \ln t$ , встановлюючи таким чином, за яким законом йде окиснення при даній температурній області.

Температура, К	Метал та номер зразка	Поверхня зразка, м <sup>2</sup>	Час і номер зважування	Час від початку зважування,	Маса зразка, $G_1$ , кг	Приріст ваги $\Delta G_1$ , кг	Приріст ваги на одиницю поверхні $\Delta G_1$ , кг
-------------------	--------------------------	------------------------------------	---------------------------	--------------------------------	-------------------------------	--------------------------------------	--

Встановивши характер кривої і якому рівнянню вона підпорядковується, розраховують константу швидкості окиснення за будь-якої температури, а згодом визначають енергію активації і отримують розрахункове рівняння процесу окиснення в залежності від температури. Для визначення константи швидкості окиснення розрахунок проводиться за формулами:

- при прямолінійному характері кривих окиснення  $k = \frac{\Delta G_1}{t}$ ;
- при параболічному характері кривих  $k = \frac{\Delta G_1^2}{t}$ ;
- при логарифмічному законі окиснення  $k = \frac{\Delta G_1}{\ln t}$

### Звіт по виконанню роботи

має містити:

- теоретичне обґрунтування експериментальної частини роботи і методику експерименту;
- оформлені таблиці до проведених дослідів;
- розрахунки константи швидкості окислення за будь-якої температури, енергію активації, а також рівняння залежності процесу окиснення від температури.

## Лабораторна робота №9

### ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ВИПАРОВУВАННЯ РІДИН І ДИФУЗІЇ ЇЇ ПАРІВ У ПОВІТРІ

Мета роботи: визначити коефіцієнти дифузії парів рідини при стаціонарному процесі випаровування, розрахувати швидкості нестаціонарного випаровування.

Прилади та реактиви: штатив з пробірками, катетометр, мікрометр.

#### Теоретичне обґрунтування

Будь-який гетерогенний процес включає у себе декілька стадій. Як правило, основні з них – транспорт реагуючих речовин до реакційної поверхні, хімічна реакція, відведення продуктів реакції в об'єм. В залежності від умов проведення процесу і його особливостей найбільш повільною може бути будь-яка з трьох стадій. Якщо лімітуючою є перша і третя стадії, то швидкість процесу залежить від швидкості переносу речовини дифузією. Такий процес називають дифузним.

Велике значення мають дифузний вплив в процесах випаровування рідин і сублімації твердих тіл. Вони грають ключову роль при висушуванні, перегонці і т. д. – будь-де, де є швидкість процесу лімітується відводом пари від поверхні конденсованої фази. Процес дифузії підпорядковується першому закону Фіка:

$$Y = -D \left( \frac{dc}{dx} \right), \quad (49)$$

де  $Y = \frac{1}{S} \times \frac{dm}{dt}$  – кількість  $m$  речовини, яка проходить за час  $dt$  крізь переріз  $S$ ;  $D$  – коефіцієнт дифузії;  $\frac{dc}{dx}$  – градієнт концентрації.

Знак «-» показує, що дифузія йде в напрямку зменшення концентрації. Величина  $D$  являє собою питому швидкість дифузії. Тобто кількість речовини, яка проходить в одиницю часу крізь одиницю поверхні при

одиничному градієнті концентрації. Згідно з виразом (49), коефіцієнт  $D$  має розмірність  $\frac{(\text{довжина})^2}{\text{час}}$ , а виражають його зазвичай через  $\frac{\text{см}^2}{\text{с}}$ .

Кінетична сторона дифузії впливає з наступних міркувань. Якщо на межі розділення фаз концентрація речовини, яка випаровується, рівна  $C_s$ , а на відстані  $\delta - C$  і рівна концентрації в глибині об'єму  $V$ , то можна наближено замінити

$$-\frac{dC}{dx} = \frac{(C_s - C)}{\delta} \quad (50)$$

і

$$I = \frac{D(C_s - C)}{\delta} \quad (51)$$

Розділивши обидві частини рівняння на об'єм і перейшовши до концентрацій, отримаємо:

$$\frac{I}{V} = \frac{1}{V \cdot S} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dC}{dt} = \frac{D}{V} \cdot \frac{C_s - C}{\delta} \quad (52)$$

Звідси швидкість дифузії записуємо як

$$\frac{dC}{dt} = \frac{DS}{V\delta} C_s - C \quad (53)$$

Таким чином, швидкість дифузії кінетично підпорядковується рівнянню першого порядку відносно концентрації в об'ємі. Інтегрування (53) дає звичайний вираз для константи масоперенесення  $\beta = \frac{DS}{V\delta}$ , яка є аналогом для константи швидкості

$$\beta = \frac{1}{t} \ln \frac{C_s - C_0}{C_s - C} \quad (54)$$

Дифузія – процес відносно повільний. Це пояснюється тим, що кожна молекула дифундує речовини зазнає великої кількості ударів і переміщується по складній траєкторії, довжина якої непропорційно велика порівняно зі шляхом, який проходить молекула в напрямку дифузії.

Внаслідок чого тільки невелика частина молекул, які вирвалися з рідини, встигають віддалитися від її поверхні на значну відстань. В тонкому шарі газу над самою поверхнею накопичуються молекули речовини, що випаровується, і парціальний тиск парів зростає до тих пір, поки не стане майже рівним тиску насиченої пари. В загальному випадку кажуть: якщо процес лімітується дифузією, то біля поверхні розділу фаз встановлюється стан, який близький до рівноваги.

Для експериментального визначення коефіцієнтів дифузії частіше за все створюють такі умови, в яких процес випаровування і дифузії парів протікає стаціонарно. В стаціонарному процесі швидкість його, а також концентрація речовини в будь-якій точці системи не змінюється з часом. Такий процес дифузії легко розрахувати.

Наприклад, для опису швидкості стаціонарного випаровування рідини у вертикальній циліндричній трубі, біля верхнього зрізу якої підтримується постійній парціальний тиск парів  $P_0$ , отримано рівняння

$$I = \frac{CD}{\delta} \ln \frac{P-P_0}{P-P_s} \quad (55)$$

яке дозволяє виразити коефіцієнти дифузії через величини, які вимірюються в цьому досліді

$$D = \frac{h \cdot \Delta h \cdot d \cdot RT}{M \cdot \Delta t \cdot P \cdot \ln \left( \frac{P-P_0}{P-P_s} \right)} \quad (56)$$

де  $C = MP/RT$  – концентрація дифундуючої речовини, яка відповідає його парціальному тиску, який рівний загальному атмосферному тиску  $P$ ;  $M$  – молекулярна маса рідини;  $P_s$  – тиск насичених парів рідини при температурі  $T$ ;  $d$  – густина рідини;  $h$  – відстань від поверхні рідини до верхнього зрізу труби;  $\Delta h$  – вимірювання висоти рівня рідини в результаті випаровування за час  $\Delta t$ ;  $R$  – універсальна газова стала.

З підвищенням температури коефіцієнт дифузії зростає експоненціально в рідинах і твердих тілах

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (57)$$

і в газах за степеневою залежністю

$$\frac{D_2}{D_1} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^n. \quad (58)$$

Значення показника степені в останньому рівнянні знаходиться зазвичай в проміжку 1,6-2,0.

Аналіз нестационарного процесу випаровування рідини з вертикальної циліндричної труби показує, що даний процес повинен підпорядковуватися рівнянню

$$x^2 = 2D \cdot \frac{C_1^0 \cdot C}{C_2^0 \cdot d} \cdot t, \quad (59)$$

де  $x$  – відстань, на яку перемістилась в трубі межа рідина-пар за час  $t$ ;  $C_2^0$  – концентрація повітря на межі фаз;  $C_1^0$  – концентрація насиченої пари рідини на межі;  $C = C_1^0 + C_2^0$ .

#### Методика експерименту

В тримачі штативу дві тонкі (діаметром 4-6 мм) скляні пробірки. Одна з них слугує для визначення коефіцієнтів дифузії парів рідини при стаціонарному процесі випаровування за рівнянням Стефана, інша – для розрахунку швидкості нестационарного випаровування за рівнянням (59).

Метод 1. Рідину, що досліджується, наливають в пробірку на 50-80 мм нижче її верхнього зрізу. Через 30 хв, впродовж яких відбувається встановлення стаціонарного стану, починають вимірювання за допомогою катетометра. Вимірювати  $\Delta h$  необхідно з великою точністю, так як випаровування йде повільно і  $\Delta h$  виражається десятими долями міліметра. Покази знімають після 20 – 40 хв. За час досліду знімають 6-7 вимірів і будують графік  $\Delta h-t$ , який дозволяє робити висновки стосовно стаціонарного процесу випаровування  $\left( \frac{dh}{dt} = \text{const} \right)$ . За рівнянням Стефана розраховують

коефіцієнти дифузії пари рідини у повітрі. За висоту  $h$  приймають середнє її значення за час досліду.

Виміри заносять в таблицю і представляють у вигляді графіків:

$$h = f(t)$$

$$\frac{\Delta h}{\Delta t} = f(t)$$

Метод 2. Пробірку заповнюють досліджуваною рідиною повністю до верхнього зрізу. Виміри переміщення межі між фазами за деякий час проводять мікрометром, поступово збільшуючи час між вимірами від 15-20 до 40-45 хв. Всього знімають 6-7 вимірів.

Виміри заносять в таблицю і представляють у вигляді графіків

$$x = f(t)$$

$$x^2 = f(t)$$

Залежність швидкості випаровування  $I = id$  від  $t$  і  $t^{-1}$ .

$i$  – швидкість переміщення межі між фазами,  $i = \frac{dx}{dt}$ . По тангенсу кута нахилу графіка з урахуванням тиску насиченої пари досліджуваної рідини при температурі досліду розраховують  $D$  і порівнюють з отриманим значенням за методом 1 і літературними даними.

### Звіт по виконанню роботи

має містити:

- теоретичне обґрунтування експериментальної частини роботи і методику експерименту;
- оформлені таблиці до проведених дослідів;
- побудовані графіки залежності  $x = f(t)$ ,  $x^2 = f(t)$  і  $I = id$  від  $t$  і  $t^{-1}$ .
- розрахований коефіцієнт дифузії



## Лабораторна робота №10

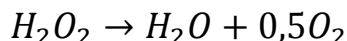
### ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ КАТАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ НА ПРИКЛАДІ РОЗКЛАДУ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

Мета роботи: отримання залежності константи швидкості і константи рівноваги реакції від концентрації каталізатора і знаходження порядку реакції.

Прилади та реактиви: установка для вивчення кінетики каталітичних реакцій, піпетка на 2 мл, розчин перекису водню з концентрацію в межах 0,1 – 0,2 (150-200 мл).

#### Теоретичне обґрунтування

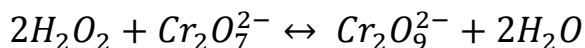
Перекис водню в водних розчинах самодовільно повільно розкладається за рівнянням:



Реакція помітно протікає за кімнатної температури тільки в присутності каталізаторів. Ними можуть бути деякі катіони та аніони в розчині, а також ряд твердих речовин. У відповідності з цим каталіз  $H_2O_2$  розділено на гомогенний та гетерогенний.

Гомогенно-каталітичний розпад  $H_2O_2$  в присутності іонів  $Cr_2O_7^{2-}$

Розклад пероксиду водню в розчині під дією іонів  $Cr_2O_7^{2-}$  відбувається в дві стадії. В першій стадії реакції оборотно утворюється проміжні сполуки:



які далі необоротно розпадаються з виділенням кисню і вихідного  $Cr_2O_7^{2-}$ .

Припускаючи, що лімітуючою стадією процесу є відносно повільний розпад проміжної сполуки, загальну швидкість процесу можна вважати пропорційною концентрації проміжних речовин:

$$-\frac{dH_2O_2}{dt} = kCr_2O_9^{2-} \quad (60)$$

де  $k$  – константа швидкості другої стадії реакції. Концентрацію проміжної речовини можна знайти, використавши константу рівноваги першої стадії:

$$k = \frac{Cr_2O_9^{2-}}{H_2O_2 \cdot Cr_2O_7^{2-} - Cr_2O_9^{2-}} \quad (61)$$

де  $K$  – константа рівноваги;  $Cr_2O_7^{2-}$  —концентрація каталізатора до початку реакції;  $Cr_2O_7^{2-} - Cr_2O_9^{2-}$  - концентрація каталізатора під час рівноваги. Вода знаходиться в великому надлишку, і її концентрацію можна вважати постійною

З рівняння (61) отримаємо:

$$Cr_2O_9^{2-} = \frac{K \cdot H_2O_2}{1 + K \cdot H_2O_2} \cdot Cr_2O_7^{2-} \quad (62)$$

Звідки

$$-\frac{dH_2O_2}{dt} = k \frac{K \cdot H_2O_2}{1 + K \cdot H_2O_2} \cdot Cr_2O_7^{2-} \quad (63)$$

З останнього рівняння витікає, що швидкість процесу пропорційна початковій концентрації каталізатора, і що в загальному випадку порядок реакції дробовий і може змінюватися від 0-го до 2-го. Дійсно, якщо рівновагу здвинути в сторону утворення проміжного продукту, тобто  $K \cdot H_2O_2 > 1$ , порядок реакції дорівнює нульовому:

$$-\frac{dH_2O_2}{dt} = k \cdot Cr_2O_7^{2-} \quad (64)$$

коли  $K \cdot H_2O_2 < 1$ , тобто рівновага зміщена в сторону вихідної речовини

$$-\frac{dH_2O_2}{dt} = k \cdot K \cdot H_2O_2 \cdot Cr_2O_7^{2-} \quad (65)$$

і порядок дорівнюватиме 2.

Оскільки зміщення рівноваги в ту чи іншу сторону залежить від температури, то і порядок реакції змінюється зі зміною температури. Рівняння (65) можна перетворити в лінійну форму, взявши зворотне значення швидкості:

$$\frac{1}{-\frac{dH_2O_2}{dt}} = \frac{1}{k \cdot K \cdot Cr_2O_7^{2-}} \cdot \frac{1}{H_2O_2} \cdot \frac{1}{k \cdot Cr_2O_7^{2-}} \quad (66)$$

Побудувавши графік в координатах  $\frac{1}{-\frac{dH_2O_2}{dt}}, [H_2O_2]^2$ , за тангенсом кута нахилу прямої можна знайти добуток  $k \cdot K$ , а за відрізком на осі ординат – значення  $k$ .

Таким чином, з кінетичного дослідження можна визначити константу рівноваги і константу швидкості реакції.

Гетерогенно-каталітичний розклад  $H_2O_2$  на активованому вугіллі

Реакція розкладу  $H_2O_2$  на активованому вугіллі йде більшою частиною за першим або близьким до першого порядком (0,7-1,2). Тому для оцінки швидкості реакції можна користуватися рівнянням першого порядку:

$$-\frac{dH_2O_2}{dt} = kH_2O_2 \quad (67)$$

Так як зміна концентрації  $H_2O_2$  прямо пропорційна кількості кисню, що виділяється, то при газометричному вимірюванні швидкості реакції константу швидкості зручніше визначати через об'єми кисню:

$$k = \frac{2.3}{t} \lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t} \quad (68)$$

де  $V_{\infty}$  - загальній об'єм кисню, що виділився;  $V_t$  - об'єм  $O_2$ , який виділився в до моменту часу  $t$ .

### Методика експерименту

Одним з найбільш поширених методів вивчення кінетики розкладу перекису водню є газометричний метод, який використовується в цій роботі в обох випадках. Установка представлена на рис.5

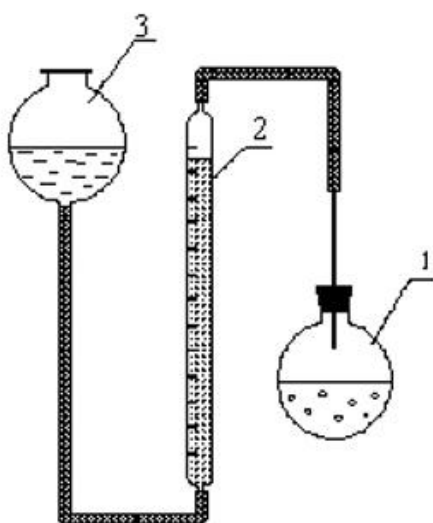


Рис.5 Установка для вивчення кінетики каталітичних реакцій.

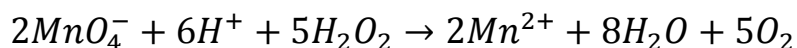
При знятті показів з бюретки (2) необхідно приводити до одного рівня меніск рідини в бюретці і в урівнювальній склянці (3), переміщуючи останню. Перед дослідом необхідно перевірити установку на герметичність. Для цього опускають урівнювальну склянку нижче рівня бюретки. Рівень води в бюретці при цьому знизиться і встановиться на деякій поділці. Якщо це положення не зміниться впродовж 3 хв, то установка вважається герметичною. В іншому випадку рівень води в бюретці буде безперервно зростати.

В роботі слід вивчити реакцію розпаду перекису водню на рідкому та твердому каталізаторах.

Ціль даного розділу – отримання залежності константи швидкості і константи рівноваги реакції від концентрації каталізатора і знаходження порядку реакції.

Потрібно приготувати розчин перекису водню з концентрацію в межах 0,1 – 0,2 (150-200 мл). Точна концентрація  $H_2O_2$  визначається

титруванням перманганату калія. Для цього наливають піпеткою 2-3 мл робочого розчину ( $\cong N$ ) і 1-2 мл 20% розчину  $H_2SO_4$ . Титрують 0,1 N розчином  $KMnO_4$  до появи слабо-рожевого забарвлення. При цьому протікає реакція



Визначення точної концентрації розчину  $H_2O_2$  необхідно для порівняння дослідного кінцевого об'єму виділеного кисню і теоретичного, який можна розрахувати за рівнянням Клайперона-Менделєєва з урахуванням тиску насиченої пари води при температурі досліду. В кожному досліді використовують одну і ту саму кількість розчину перекису водню в межах 20-25 мл. Проводять 2-3 досліди, варіюючи концентрацію розчину каталізатору  $K_2Cr_2O_7$  в межах 0,05-0,2 N, зберігаючи однаковий об'єм – 3 мл. Дослідні дані вносять до таблиці і представляють у вигляді графіків:

кінетичні криві  $V_{O_2} = f(t)$  і  $C_{H_2O_2} = f(t)$  для всіх концентрацій каталізатора. За цими кривим графічним диференціюванням визначають швидкість реакції;

графік залежності  $\frac{1}{\Delta C_{H_2O_2} \cdot \tau} = f\left(\frac{1}{C_{H_2O_2}^2}\right)$  для визначення k і K;

залежність  $k = f(C_{Cr_2O_7^{2-}})$ .

Відтитрувати точну концентрацію ( $\cong N$ ) розчину  $H_2O_2$ . В колбу заливають 20 мл цього розчину, потім засипають наважку активованого вугілля (0,5-1,0 г), швидко закривають пробкою на відвідному шлангу, одночасно вмикаючи секундомір. Починають інтенсивно струшувати реакційну суміш (це проводять впродовж всього досліду з ціллю виключення впливу процесу дифузії на кінетичну реакцію) і приступають до відліку об'ємів виділеного кисню за шкалою бюретки.

Дослідні дані вносять до таблиці і представляють у вигляді графіків:

кінетичні криві  $V_{O_2} = f(t)$  і  $C_{H_2O_2} = f(t)$

графіки для визначення порядків реакції в координатах  $\lg V = f(\lg C)$

Звіт по виконанню роботи

має містити:

- теоретичне обґрунтування експериментальної частини роботи і методику експерименту;
- оформлені таблиці до проведених дослідів;
- побудовані графіки  $V_{O_2} = f(t)$ ,  $C_{H_2O_2} = f(t)$  ;
- визначити порядок реакції.

## Лабораторна робота №11

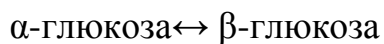
### ВИВЧЕННЯ ШВИДКОСТІ МУТОРОТАЦІЇ ГЛЮКОЗИ

Мета роботи: вивчити швидкість муторотації глюкози

Прилади та реактиви: поляриметричну трубку, термостат, мірні колби, глюкоза.

#### Теоретичне обґрунтування

Під час відстоювання свіжоприготовлених розчинів  $\alpha$ - і  $\beta$ - глюкози в них накопичується другий ізомер і з часом встановлюється рівновага між цими двома стереоізомерами:



При цьому питоме обертання площини поляризації світлового потоку змінюється (при 20°C для  $\alpha$ -глюкози + 110,1°, для  $\beta$ -глюкози +19,3°, для суміші +52,5°). Це перетворення прискорюється в присутності кислот і особливо основ. Оскільки реакція оборотна, константа швидкості реакції, яка розраховується за рівнянням реакції 1-го порядку, є сумарною констант швидкості прямої і зворотної реакції, тобто  $k = k_1 + k_{-1}$ .

Швидкість реакції може бути вивчена без каталізатору і з каталізатором і визначена за зміною кута обертання площини поляризації світлового потоку за допомогою поляриметра.

#### Методика експерименту

Відважити на технічних терезах дві наважки по 5 г кристалічної глюкози. Одну з них помістити в мірну колбу місткістю 50 мл. Відмітити час, швидко довести об'єм колби водою до мітки, перемішати і відмітити момент повного розчинення глюкози. Час – середнє між початком і кінцем розчинення глюкози – прийняти за момент початку реакції.

*Примітка.* Якщо швидкість реакції вивчається за температури, яка є відмінною від кімнатної, то воду, в якій розчиняють глюкозу, треба попередньо підігріти до температури досліду.

Розчин, якщо він мутний, відфільтрувати і налити в поляриметричну трубку, перед цим попередньо сполоснути її тим же розчином. Потім виміряти кути обертання площини поляризації. Після першого виміру перенести другу наважку в 50 мл мірну колбу, розчинити її в соляній кислоті заданої концентрації і довести водою об'єм розчину в колбі до мітки. За початок реакції вважати час, який є середнім між початком і кінцем розчинення глюкози. Вимірювання кутів обертання площини поляризації для розчину з каталізатором чергують з вимірюванням для розчину, в якому відбувається самотовільна мутаротація.

Для встановлення кінцевого кута обертання площини поляризації  $\alpha_{\infty}$  частину розчину, який залишився після заповнення трубки, помістити в термостат при 40°C, де і витримувати до кінця всього досліду. По закінченню вимірів встановити кут обертання площини поляризації залишкового розчину, охолодивши його до температури досліду. Початковий кут обертання площини поляризації розчину  $\alpha_0$  розрахувати екстраполяцією залежності  $\lg(\alpha_t - \alpha_{\infty})$  на нульовому часі реакції. Дані оформити в таблицю. Встановити константи швидкості реакції без каталізатора і в присутності каталізатора за рівнянням:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\text{const}(\alpha_0 - \alpha_{\infty})}{\text{const}(\alpha_0 - \alpha_{\infty}) - \text{const}(\alpha_t - \alpha_{\infty})} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}} \quad (69)$$

Використовуючи дані досліду, розрахувати за рівнянням

$$k = k_0 + ac, \quad (70)$$

де  $k$  і  $k_0$  – константи швидкості реакції в присутності і за відсутності каталізатора відповідно,  $a$  – каталітичний коефіцієнт,  $c$  – концентрація



каталізатора. Розрахувати аналітично і графічно константи швидкості  $k$  і  $k_0$ .  
Результати занести в таблицю.

Мутаротація за відсутності каталізатора						Мутаротація в присутності каталізатора					
Час вимірювання	Проміжок часу від початку реакції	$\alpha_\tau$	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	$k_0$	$k_{0, \text{ср}}$	Час вимірювання	Проміжок часу від початку реакції	$\alpha_\tau$	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	$k_0$	$k_{0, \text{ср}}$

### Звіт по виконанню роботи

має містити:

- теоретичне обґрунтування експериментальної частини роботи і методику експерименту;
- оформлені таблиці до проведених дослідів;
- розраховані аналітично і графічно константи швидкості  $k$  і  $k_0$

## Лабораторна робота №12

### ВИВЧЕННЯ КОЛИВАЛЬНОЇ РЕАКЦІЇ

Мета роботи: вивчення коливальної реакції

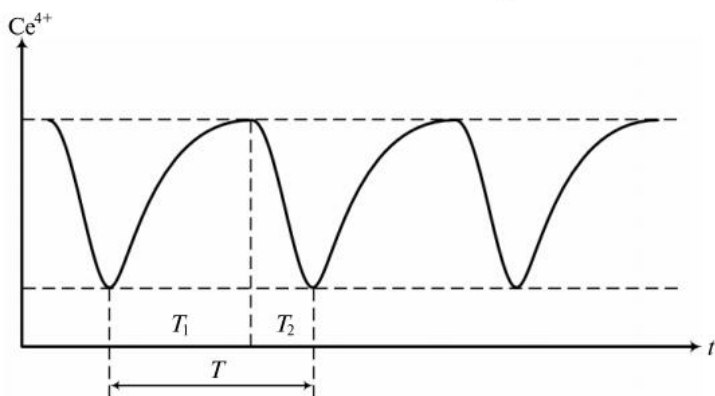
Прилади та реактиви: мірні колби,  $KClO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $CH_2(COOH)_2$ ,  $MnSO_4$ ,  $H_2O_2$ , крохмаль

Теоретичне обґрунтування

Коливальні процеси дуже широко розповсюджені і вже давно є об'єктами вивчення в багатьох галузях науки і техніки. Це, наприклад, добре всім механічні, акустичні, електромагнітні коливання. Періодичні процеси грають важливу роль в біології: феном біологічного годинника, коливання рівня популяції і т. д .

Інтенсивне вивчення коливальних хімічних реакцій в гомогенному розчині почалось порівняно недавно, з середини 50-х років, коли була відкрита коливальна реакція окиснення лимонної кислоти бромат-іоном в кислому середовищі з іонами церія в якості каталізатора. В ході реакції спостерігалися періодичні зміни жовтого кольору розчину, які пов'язані з коливаннями концентрації  $Ce^{4+}$ .

З кінетичної точки зору коливальні реакції – це складні багатостадійні послідовно-паралельні хімічні процеси. Характерна особливість таких

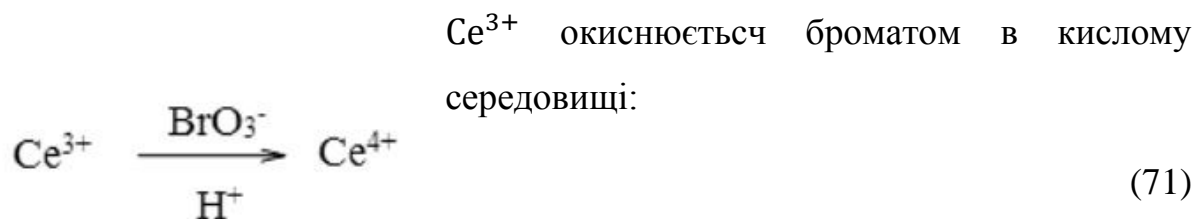


реакцій – коливальна концентрація проміжних речовин.

Рис.6 Автоколивання концентрації  $Ce^{4+}$

Розглянемо реакцію Жаботинського – окиснення маленової кислоти броматом калію в присутності сульфата церія в кислому середовищі. Часові автоколивання концентрації  $Ce^{4+}$  схематично зображені на рис.1. Ці загасаючі коливання, період яких  $T$  ділиться на 2 частини:  $T_1$  – фаза наростання і  $T_2$  – фаза зменшення концентрації  $Ce^{4+}$ .

Вивчення реакції Жаботинського являють собою дуже складну експериментальну задачу і продовжуються і до сьогодні. Останні схеми, які найбільш точно кількісно відображають механізм реакції, включають до двох десятків стадій. Однак, для того, щоб зрозуміти як виникають осциляції, можна розглянути більш прості схеми. Згідно з одною з них реакція у відповідності з фазами коливань складається з двох стадій: на першій стадії

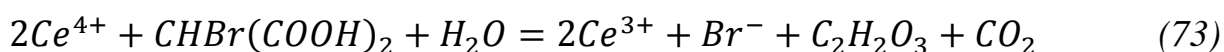


на другій стадії  $Ce^{4+}$  відновлюється маленовою кислотою:



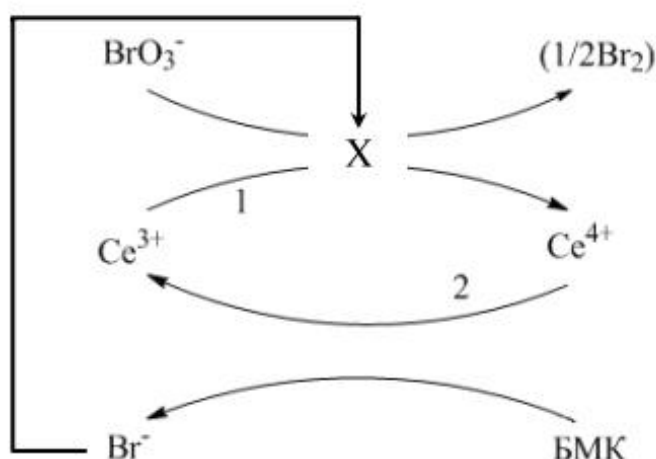
Продукти відновлення бромату, які утворилися на першій стадії, бромують маленову кислоту. Утворені бромпохідні маленової кислоти руйнуються з виділенням іону бромиду. Бромід є сильним інгібітором реакції (71).

Кількісно цей коливальний процес можна описати наступним чином. Нехай в системі наявна деяка кількість іонів  $Ce^{4+}$ . Останні, на ряду з реакцією (72), реагують також з броммаленовою кислотою, даючи бромід-іон:



Бромід-іони, які є сильними інгібіторами реакції (71), взаємодіють з активними частинками цієї реакції і з деякою швидкістю вилучаються з системи. Якщо концентрація  $Br^-$  достатньо велика, то реакція (71) повністю заторможена. Зменшення концентрації  $Ce^{4+}$  по мірі протікання реакції (72) призводить, згідно з реакцією (73), до зменшення накопичення  $Br^-$ . В результаті цього реакція (71) починається з більшою швидкістю, концентрація  $Ce^{4+}$  зростає, що викликає, згідно з (73), збільшення концентрації  $Br^-$ . В ітозі реакція (71) основа різкого заторможення, і цикл повторюється.

Нижче приведена схема автоколивань реакції окиснення броммалонової кислоти броматом, каталізатор – іони церія.



Причиною виникнення коливань концентрації є наявність оборотних зв'язків між окремими стадіями складної реакції: додатних, коли продукт реакції прискорює саму реакцію (автокаталіз), і від'ємних, коли в ході реакції виробляється інгібітор її початкової стадії.

Наразі відома велика кількість систем з коливальними реакціями. В якості відновника, крім лимонної і малонової кислоти, можна використовувати броммалонову, яблучну, ацетондикарбонову та інші кислоти. Окисниками, на ряду з броматом, є йодат-, хлорат-іони, а також перекис водню. Каталізатором можуть бути іони марганцю, заліза і кобальту.

## Реакція Бриггса-Раушера

Реакція була відкрита у 1973р. Малонова кислота окислюється перекисом водню і йодат-іонами в присутності каталізатора – іонів марганцю. При додаванні в якості індикатора крохмалю спостерігаються коливання забарвлення розчину з безбарвного в жовтий, а потім в синій, викликані коливання концентрації йоду. Зміна забарвлення розчину відбувається згідно зі строго визначеним часом. Ця реакція відома під назвою «йодовий годинник». Початку осциляції передують індукційний період. Його тривалість, а також чіткість, стійкість і відтворюваність коливань визначається значенням концентрацій. Важливо, що від них залежить і можливість утворення коливань. Діло в тому, що існує певна область концентрацій, де виникають осциляції. Поза цією областю коливань немає.

### Методика експерименту

Роботу проводять з трьома розчинами, склад і концентрації яких наведені в таблиці.

Розчин №1		Розчин №2			Розчин №3
$KClO_3$ моль/л	$H_2SO_4$ моль/л	$CH_2(COOH)_2$ моль/л	$MnSO_4$ моль/л	Крохмаль %	$H_2O_2$ моль/л
0,06	0,05	0,05	0,06	0,1	7
7	3		7		

Дослід проводять при температурі близько 20°C. В хімічний стакан на 250 мл налити 40 мл розчину №1. Щоб зміна забарвлення проходила різко, перемішування розчину має бути інтенсивним. В два інших стакани відміряти нарізно по 20 мл розчинів №2 і №3. Згодом, не перестаючи перемішувати, додають одночасно і швидко вміст цих двох стаканів до першого розчину. Вмикають секундомір.

Необхідно відмітити і записати час появи жовтого кольору – індукційний період, час появи блакитного забарвлення. Визначити період

коливань, тобто час від появи одного блакитного забарвлення до часу появи іншого блакитного забарвлення.

Повторити дослід ще один раз, збільшуючи об'єм перекису водню вдвічі. Результати занести до таблиці .

№ дослід	Індукційний період	Період коливань	Число коливань	Тривалість реакції
-------------	--------------------	--------------------	-------------------	-----------------------

### Звіт по виконанню роботи

має містити:

- теоретичне обґрунтування експериментальної частини роботи і методику експерименту;
- оформлені таблиці до проведених дослідів;
- розрахований період коливань.

## Лабораторна робота № 13

### ВЗАЄМОДІЯ ФАРБНИКА МАЛАХІТОВОГО ЗЕЛЕНОГО З КИСЛОТОЮ ТА ЛУГОМ.

Мета роботи: дослідження кінетики за зміни поглинання світла розчином.

Прилади та реактиви: фотоколориметр

Теоретичне обґрунтування

Дана лабораторна робота ознайомлює студентів із застосуванням в хімічній кінетиці спектральних методів аналізу. В якості спектрального приладу використовують прости фотоелектричний колориметр. Аналітичне використання спектральних методів засноване, як відомо, на законі Бугера-Ламберта-Бера, згідно з яким має місце пропорційність між оптичною густиною розчину і концентрацією світла, що поглинається розчином:

$$D = \varepsilon cl \quad (74)$$

де  $D$  – оптична густина,  $c$  – концентрація,  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання,  $l$  – товщина кювета. Оптична густина визначається за формулою:

$$D = \lg \left( \frac{I_0}{I} \right) = \lg \left( \frac{100}{T} \right) \quad (75)$$

де  $I_0, I$  – інтенсивність світла до кювета з розчином і по виході з нього,  $T(\%)$  – «пропускання», яке зчитують зі шкали прибору. За 100% приймають чистий розчинник (в даній роботі це дистильована вода). Можливість застосування спектральних методів в кінетиці демонструє формула (74). Дійсно, якщо визначити швидкість реакції  $\frac{dc}{dt}$  (що справедливо для розбавлених розчинів), то згідно з (74):

$$\frac{dc}{dt} = \text{const} \left( \frac{dD}{dt} \right) \quad (76)$$

Тобто о швидкості проходження реакції можна судити по зміні в часі оптичної густини розчину.

### Робота з приладом

Фотоколориметр є однопроменевим приладом, в якому монохроматизація світла відбувається завдяки скляним світлофільтрам, в якості детектора випромінювання використано селеновий фотоелемент.

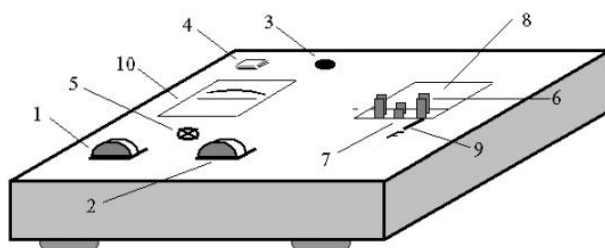


Рис. 7 – точне регулювання чуттєвості; 2 – грубе регулювання чуттєвості; 3 – механічний коректор нуля; 4 – мережевий вимикач; 5 – електричне регулювання нуля; 6 – корзинка для кювет; 7 – світлофільтр; 8 – кришка для кюветного відсіку; 9 – вказівник середнього (нейтрального) положення; 10 – вимірювальна шкала.

### Завдання

Поставити корзину для кювету в середнє положення. Залити в чисту суху кювету дистильовану воду і помістити кювету до корзини. Закрити кришку кюветного відділення.

Вивести регулятор підсилення 2 в крайнє лівє положення. Ввімкнути прилад кнопкою 4 і дати йому прогрітись 10 хв.

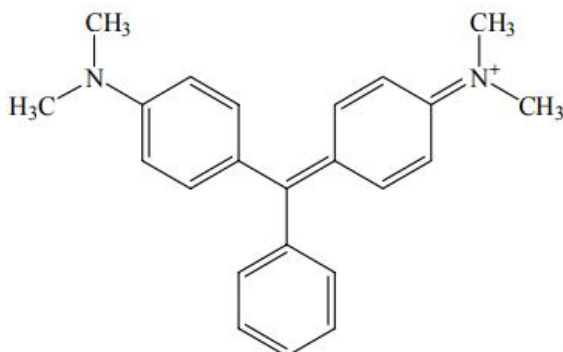
Перемістити кювету рукояткою 6 до робочого вікна. Поступово регулятором 2, а потім регулятором 1 встановити на шкалі показник  $T=100\%$ . Почекати ще 5-7 хв і впевнитися у відсутності значного дрейфу показань. Кювета з водою залишається в корзині протягом всієї роботи.

Повернути корзину в нейтральне положення. Прилад має показувати  $T = 0$ .

### Загальна характеристика розглянутих реакцій



В роботі досліджується взаємодія барвника малахітового зеленого (МЗ) з кислотами і лугами. Пофарбованою є хіноїдна форма катіону МЗ, яка має наступну будову:

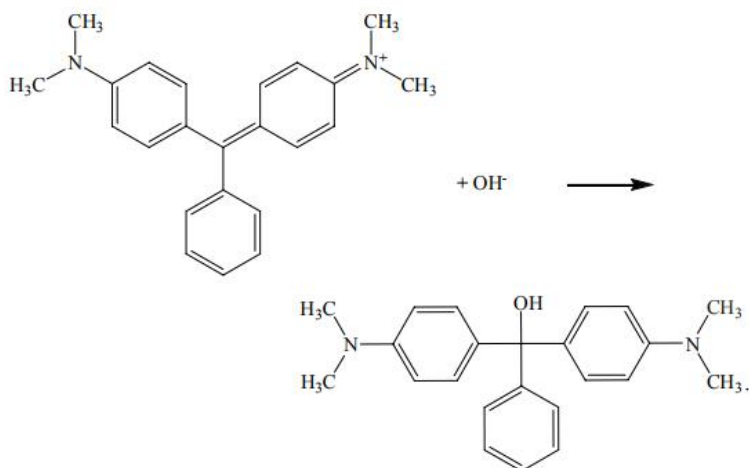


При взаємодії з кислотами і лугами утворюються інші форми, які є безбарвними. Це дозволяє слідкувати за кінетикою по зміні поглинання світла розчином.

Максимум поглинання катіоном в приладі має місце при світлофільтрі 590 нм.

#### Реакція катіону МЗ з лугом

Реакція призводить до утворення безбарвної карбонільної форми барвника:



Хоча процес є бімолекулярним, в ході виконання роботи спостерігається кінетика, яка відповідає псевдопершому

порядку, так як лугу береться в надлишку.

#### Методика експерименту

Слід виконати два досліди, які будуть відрізнятися концентраціями вихідних речовин.

В стакан мірною піпеткою вносять 5 мл барвника ( $10^{-5}\text{M}$ ). За допомогою мірної піпетки на 1 мл додають розчин лугу і негайно вмикають секундомір. Суміш швидко перемішують і заповнюють нею кювету, яку поміщають у фотоколориметр. Фотоколориметр виставляють на 1005 пропускання для чистого розчинника. Перший відлік зробити наприкінці першої хвилини і записати  $T(\%)$ . В лужному середовищі реакція протікає необоротно до повного переходу барвника у безбарвну форму. Вимірювання слід завершувати після досягнення 80%, так як далі різко зростає похибка.

Повторити той самий дослід на 5 мл барвника з іншим об'ємом лугу.

### Обробка результатів

Кінетичний закон псевдопершого порядку через оптичну густину записується так:

$$D = D_0 e^{-k't} \quad (77)$$

де  $D_0$  — значення  $D$  в момент  $t = 0$ ,  $k'$  - константа швидкості псевдопершого порядку. Звідси:

$$\Delta \ln D = -k' \Delta t \quad (78)$$

Формула (78) дає зміну логарифму оптичної густини за проміжок часу  $\Delta t$ . В роботі вимірювання виконуються через хвилину, звідки впливає

$$\Delta \ln D = -k'$$

Однак, за рахунок похибок вимірювань, флуктації температури, деякої зміни іонної сили розчину константи  $k'$ , які розраховану в деяких точках, будуть дещо відрізнятися, тому треба розрахувати  $\Delta \ln D$  для всіх пар послідовних вимірювань і знайти середнє значення. Після цього розрахувати константу:

$$k' = -(\Delta \ln D)_{\text{cp}} (\text{хв}^{-1}) \quad (79)$$

Істинну константу швидкості реакції 2-го порядку розраховують з використанням концентрації лугу:

$$k = \frac{k'}{[OH^-]} \quad (80)$$

$$[OH^-] = \frac{M_{NaOH}V}{5+V} \quad (81)$$

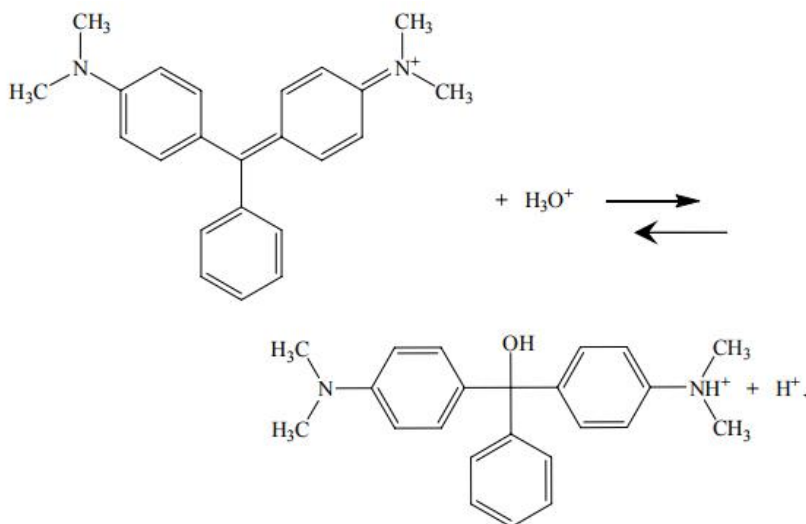
де  $V$  - об'єм лугу,  $M_{NaOH}$  – концентрація лугу.

Результати занести до таблиці.

Час $t$ , хв	Пропускання $T(\%)$	Оптична густина $D$	$\ln D$	$\Delta \ln D$

### Реакції МЗ з кислотою

Реакція в кінетичному плані досить складна. В загальному випадку її можна представити наступною схемою:



На відміну від реакції з лугом, перетворення в кислом середовищі йде до стану хімічної рівноваги. В роботі пропонується

спостерігати за кінетикою оборотного процесу, хід якого описується наступним кінетичним рівнянням:

$$\frac{x_p - x}{x_p} = e^{-(k_1 + k_{-1})t} \quad (82)$$

де  $x_p, x$  – рівноважне і поточне перетворення концентрації продукту,  $k_1, k_{-1}$  – константи швидкості реакцій псевдопершого порядку в прямому і зворотному напрямках відповідно.

### Методика експерименту

Мірною піпеткою відміряють в стакан 5 мл розчину МЗ ( $10^{-5}\text{M}$ ). Додають іншою піпеткою 5 мл (0,1M) розчин соляної кислоти. Вмикають секундомір. Суміш швидко перемішують і заливають в кювету і поміщають її в колориметр. Перший відлік зняти в кінці першої хвилини і далі записувати величину пропускання кожну хвилину. Про закінчення процесу можна судити після встановлення постійного  $T$ , яке відповідає рівновазі за даних умов. Записати температуру досліду.

### Звіт по виконанню роботи

має містити:

- для кожної експериментальної точки розрахувати значення оптичної густини. Побудувати графік залежності оптичної густини від часу. Так як оптична густина пропорційна концентрації, то цей графік є аналогом кінетичної кривої.

- розрахувати різницю значень оптичної густини для послідовних вимірів. Ця різниця з точністю до постійного множника відповідає зміні концентрації барвника за 1 хв. Таким чином,  $\Delta D$  за 1 хв є мірою швидкості реакції. Побудувати графік залежності  $\Delta D$  від часу, який буде описувати залежність швидкості реакції від часу початку реакції до встановлення рівноваги. Відмітити, як змінюється швидкість з часом, і чому вона рівна в стані рівновазі.

- розрахувати величину

$$K = \frac{D_0 - D^\infty}{D^\infty} \quad (83)$$

яка має сенс константи рівноваги між вихідною і кінцевою формою фарбника. При цьому значення  $D^\infty$ , яка є оптичною густиною при рівновазі, береться з досліду, а  $D_0$ , яка є оптичною густиною на початку реакції, можна знайти екстраполяцією функції.

- Використовуючи рівняння (82), записане у вигляді:

$$\ln(D - D^\infty) = -(k_1 + k_{-1})t + \ln(D_0 - D^\infty) \quad (84)$$

знайти  $k_1$  і  $k_{-1}$ . При переході від рівняння (82) до рівняння (84) враховують  $x_p - x \sim D - D^\infty$ , а  $x_p \sim D - D^\infty$ . Побудувати графік залежності  $\ln(D_0 - D^\infty)$  від часу. За нахилом прямої на початковому проміжку (приблизно 10-12 хв), який взято з протилежним знаком, визначити суму констант швидкостей прямої і зворотної реакції. Знайти константу рівноваги:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (85)$$

Результати занести до таблиці.

Час t, хв	Пропускання T(%)	Оптична густина D	$\Delta D$	$\ln(D_0 - D^\infty)$

## Лабораторна робота №14

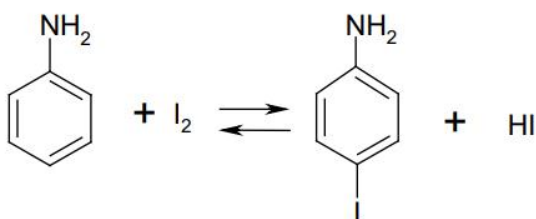
### ВИВЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ЙОДУВАННЯ АНІЛІНУ

Мета роботи: ціллю роботи є визначення константи швидкості йодування аніліну шляхом моніторингу концентрації регентів за допомогою спектрофотометричного методу.

Прилади та реактиви: спектрофотометр, 0,016N розчин аніліну; 0,48N розчин KI; 0,32N розчин KOH; 0,4 N розчин  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; 0,016N розчин  $\text{I}_2$  в 0,48N розчині KI.

#### Теоретичне обґрунтування

Йодування аніліну відбувається у фосфатному буфері з утворенням пара-йоданіліну:



Реакція має другий порядок, отже

$$-\frac{dC_I}{dt} = kC_A C_I \quad (86)$$

де  $-\frac{dC_I}{dt}$  – швидкість реакції,  $C_A$  і  $C_I$  – концентрації аніліну і йоду,  $k$  – константа швидкості реакції.

За умови близьких за значеннями стехіометричних концентрацій реагентів реакції графік залежності  $\frac{1}{D^{525}}$  від часу дає практично пряму лінію приблизно до 50% перетворення. Це дозволяє використовувати для визначення величини  $k$  співвідношення:

$$\frac{1}{D_t^{525}} = \frac{1}{D_0^{525}} + k \times \frac{C_A^0}{D_0^{525}} \times t \quad (87)$$

де  $D_t^{525}$  і  $D_0^{525}$  оптична густина реакційної суміші при  $\lambda=525$  нм в момент часу  $t$  і  $t = 0$  відповідно;  $C_A^0$  – вихідна концентрація аніліну.

Визначивши значення  $D_t^{525}$  і побудувавши графік залежності  $\frac{1}{D_t^{525}}$  від часу, легко знайти  $\frac{1}{D_0^{525}}$  і, знаючи  $C_A^0$ , розрахувати величину  $k$ .

### Методика експерименту

Роботу слід проводити компенсаційним методом: в кювету порівняння потрібно помістити всі компоненти, крім йоду, тоді вимірювана оптична густина характеризується тільки поглинанням йоду.

1. Приготувати розчини вихідних речовин у воді:

а) 0,016 М розчин аніліну;

б) 0,48 М розчин KI;

в) 0,32 М розчин KOH;

г) 0,4 М розчин  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ;

д) 0,016 М розчин  $\text{I}_2$  в 0,48 М розчині KI.

2. Ввімкнути спектрофотометр і підготувати його до роботи.

3. Приготувати розчин для порівняння: налити в стакан по 1 мл розчинів а,б,в,г; перемішати і перелити суміш в кювету і помістити в спектрофотометр.

4. Приготувати реакційну суміш: налити в стакан по 1 мл розчинів а,в,г,д; перемішати і перелити в кювету і помістити спектрофотометр. Розчин йоду вливають останнім і одразу ж вмикають секундомір.

5. Виміряти оптичну густина реакційної суміші відносно розчину для порівняння на довжині хвилі 525 нм через кожні 5 хв.

### Звіт по виконанню роботи

має містити:

- теоретичне обґрунтування експериментальної частини роботи і методику експерименту;
- побудований графік залежності  $\frac{1}{D_t^{525}}$  від часу і розрахувати k.
- результати лабораторної роботи, які занесені в таблицю

Оптична густина, D	Час, t
--------------------	--------



## Список літератури

1. В.Л. Чумак, С.В. Іванов. Фізична хімія, Київ, книжкове видавництво Національного авіаційного університету, 2007. - 647с.
2. Е.Н. Еремін. Основы химической кинетики, Учебное пособие для университетов и химико-технологических вузов. Издание второе, дополненное. – М. – Высшая школа, 1976, 375с.
3. Р. Шмид, В.Н, Сапунов. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций: Перевод с английского. – Москва, Мир, 1985. – 264с.
4. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики: Учебник для химических факультетов университетов. – 4-е издание., переработанное и дополненное. – М.: Высшая школа., 1984. – 463с.
5. Г.М. Панченков, В.П. Лебедев Химическая кинетика и катализ. Учебное пособие для вузов.- 3-е изд. Испр. И доп. – М., Химия, 1985. – 592с.
6. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций: Учеб. Пособие для хим. спец. вузов. – 2-е изд. перераб и доп. – М.: Высш. шк., 1988. – 391с.: ил.
7. Т. Келети. Основы ферментативной кинетики: Перевод с английского. – М.: Мир, 1990. – 350 с.
8. С. Бенсон. Основы химической кинетики: Перевод с английского. – М.: Мир, 1964. – 604 с.
9. К. Лейдлер. Кинетика органических реакций: Перевод с английского. – М.: Мир, 1966. – 350с.
10. Хоффман Рейнгарт В. Механизмы химических реакций. - Пер. с нем., М.: Химия, 1979.— 304с.
11. Л. Гаммет. Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы органических реакций: Перевод с английского. – М.: Мир, 1972. – 534с.