

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Под редакцией
академика В. В. ЛУНИНА,
профессора Е. П. АГЕЕВА

*Допущено
Учебно-методическим объединением
по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению «Химия»
и специальности «Фундаментальная и прикладная химия»*



Москва
Издательский центр «Академия»
2012

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я73

П691

Авторы:

*А. В. Абраменков, Е. П. Агеев, Л. Ф. Атякшева, М. И. Борзенко,
С. Ю. Васильев, Е. В. Голубина, С. И. Каргов, М. В. Коробов, А. В. Леванов,
А. Ф. Майорова, Ю. В. Новаковская, А. И. Новоселов, Б. В. Романовский,
Ю. Л. Словохотов, Е. С. Чухрай, Г. А. Цирлина*

Рецензенты:

ведущий научный сотрудник Института физической химии и электрохимии
имени А. Н. Фрумкина РАН, д-р хим. наук, профессор *Ю. Д. Гамбург*;
профессор Российского университета дружбы народов,
д-р хим. наук *В. Д. Ягдовский*

Практикум по физической химии. Кинетика и катализ.
П691 Электрохимия : учеб. пособие для студ. учреждений высш.
проф. образования / [А. В. Абраменков и др.] ; под ред. В. В. Лу-
нина, Е. П. Агеева. — М. : Издательский центр «Академия»,
2012. — 304 с.

ISBN 978-5-7695-6810-7

Приведены экспериментальные задачи по определению кинетических параметров гомогенно-каталитических, гетерогенно-каталитических, фотохимических и ферментативных реакций. Электрохимическая часть практикума включает задачи, связанные с неравновесными явлениями в растворах электролитов, электрохимической термодинамикой и электрохимической кинетикой. Для всех задач даны теоретические положения, подробное описание эксперимента, методы обработки результатов эксперимента (в том числе и компьютерные), формы представления результатов. Предложены расчетно-теоретические задачи по определению термодинамических и кинетических характеристик реакций на основании квантово-механических расчетов с использованием современного программного обеспечения.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования, обучающихся по химическим направлениям подготовки.

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение
любым способом без согласия правообладателя запрещается*

© Коллектив авторов, 2012

© Образовательно-издательский центр «Академия», 2012

© Оформление. Издательский центр «Академия», 2012

ISBN 978-5-7695-6810-7

ПРЕДИСЛОВИЕ

Чтобы избежать ошибок, надо набираться опыта; чтобы набираться опыта, надо делать ошибки.

Л. Питер, американский писатель

Занятие наукой без страсти засоряет память, которая становится неспособной усвоить то, что она поглощает.

*Леонардо да Винчи, итальянский ученый,
художник, инженер*

Представленное издание является второй частью практикума, созданного коллективом преподавателей кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова. В подавляющем большинстве случаев область научных исследований авторов совпадает с тематикой предложенных ими задач. Первая часть практикума, посвященная термодинамике, вышла в свет в 2010 г.

В первом разделе «Кинетика и катализ» представлены следующие экспериментальные задачи: гомогенно-каталитический гидролиз сложного эфира в кислой и щелочной средах, гомогенно-каталитическое иодирование ацетона, гетерогенно-каталитическое и фотохимическое разложение пероксида водорода, ферментативное окисление иодид-ионов, определение активности и селективности гетерогенного катализатора, а также расчетно-теоретические задачи по моделированию кинетики сложных реакций и по неэмпирическому изучению кинетики элементарных реакций на основании квантово-химических расчетов. Главной целью расчетно-теоретических задач является более глубокое изучение основ и математического аппарата теорий химической кинетики. Схемы механизмов химических реакций, рассмотренных в экспериментальных задачах, представляют собой набор наиболее кинетически значимых стадий, выбранных на основании анализа данных литературы.

При выполнении экспериментальных задач по кинетике и катализу студентам предлагается использовать стандартные и специализированные компьютерные программы для обработки полученных данных. К ним, например, относятся программы для полиномиальной аппроксимации экспериментальных кривых и расчета производных, а также для определения наиболее достоверных значений констант и их погрешностей с применением метода наименьших квадратов.

Задачи по гомогенному, гетерогенному и ферментативному катализу знакомят студентов с основными кинетическими методами оценки эффективности катализатора, а также с использованием этих

методов для выявления эффектов, специфичных для различных каталитических процессов. Так, в задаче по иодированию ацетона предлагается на основе анализа кинетических кривых, полученных экспериментально, выявить условия перехода из некаталитического режима в автокаталитический.

Приведенные задачи апробированы в процессе обучения студентов разных факультетов Московского университета, в учебные планы которых включен практикум по физической химии.

Расчетно-теоретические задачи впервые введены в практикум по физической химии. Известно, что системы дифференциальных уравнений, описывающие кинетику химических реакций, имеют аналитическое решение только в самых простых случаях. Чаще всего решение необходимо получать численным интегрированием. Удобным инструментом для этой цели является программа KINET, разработанная на кафедре физической химии химического факультета МГУ. Программа представлена на сайте химического факультета <http://www.chem.msu.ru> и ее можно использовать для проведения расчетов в задаче «Математическое моделирование кинетики сложных реакций».

Программа KINET позволяет наглядно изучать кинетику системы, механизм которой описывается определенным набором элементарных химических реакций. При этом от пользователя не требуется составления и записи дифференциальных уравнений. Пользователю достаточно задать механизм процесса в виде набора элементарных реакций, и на основании этих реакций программа самостоятельно составляет и решает систему дифференциальных кинетических уравнений. Уравнения элементарных химических реакций записывают в форме, близкой к обычным химическим обозначениям.

Решение системы дифференциальных кинетических уравнений выдается пользователю в наглядной форме — в виде зависимостей концентраций участвующих в процессе веществ от времени, т.е. в виде кинетических кривых. Интерфейс программы позволяет изменять масштаб графиков, концентрации веществ и константы скорости реакций. Программа также позволяет решать обратную кинетическую задачу. Для этого необходимо ввести экспериментальные данные для одного или нескольких веществ в виде таблицы, которая содержит концентрации, измеренные в некоторые моменты времени. Программа оптимизирует константы скорости реакции на основании предложенного пользователем механизма и изображает полученные кинетические кривые на графике вместе с экспериментальными данными. Возможности программы довольно разнообразны и полностью описаны в прилагаемой инструкции.

Задача «Определение термодинамических и кинетических характеристик элементарных реакций на основании квантовохимических расчетов» включает не только теории химической кинетики, но и элементы статистической термодинамики и теории строения моле-

кул. Основные положения статистической термодинамики и теорий химической кинетики были сформулированы в первой половине XX в. Однако широкое применение этих подходов при анализе термодинамики и кинетики химических реакций стало возможным спустя более полувека благодаря развитию методов квантовой химии и прогрессу в области компьютерной техники. Существующие квантовохимические программы дают возможность получить достаточно надежную информацию о строении и квантовых состояниях относительно больших и относительно сложных молекулярных систем.

Расчетные работы, подобные указанной выше, многовариантны и позволяют изучать различные аспекты и особенности процесса. При этом уровень знания теоретических основ студентами может быть различным. Например, выполняя расчеты сумм по состояниям и определяя значения термодинамических функций при разных температурах и для различных изотопных составов молекул, можно оценить изотопные эффекты и зависимости констант равновесия и констант скорости реакций от температуры и сопоставить полученные закономерности с эмпирическими аппроксимациями. При этом студенты на практике знакомятся с возможностями современных методов квантовой химии и, сравнивая полученные оценки констант с известными экспериментальными данными, могут делать выводы о надежности применяемых методов расчета и о вероятных механизмах реальных превращений.

В задаче «Определение термодинамических и кинетических характеристик элементарных реакций на основании квантовохимических расчетов» одновременно использованы представления теории строения молекулярных систем, статистической термодинамики и теоретической кинетики. Теория строения дает информацию об электронно-ядерных состояниях частиц. В рамках статистической термодинамики на основании этой информации можно рассчитать суммы по состояниям, позволяющие оценить термодинамические функции равновесного ансамбля частиц данного вида, а также характеристики реакции между частицами разной природы. Теория активированного комплекса связывает кинетические параметры такого процесса с динамикой ядер взаимодействующих частиц в потенциале, создаваемом усредненным полем электронов. В итоге выстраивается логичное физико-химическое описание молекулярных систем, в основании которого — решения квантовой задачи о стационарных состояниях молекул и классические модели динамической эволюции молекулярных ансамблей. Задача велика по объему; она может стать частью спецпрактикума, реализующего углубленную программу по физической химии.

Второй раздел практикума «Электрохимия», в подготовке которого активное участие приняла профессор Г. А. Цирилина, включает задачи, связанные с изучением электропроводности растворов электролитов, электрохимической термодинамики и электрохимической

кинетики. В этом разделе предложены традиционные задачи по определению константы диссоциации слабой кислоты, растворимости малорастворимой соли, электропроводности сильных электролитов при бесконечном разведении, удельной электропроводности воды, а также задача по кондуктометрическому титрованию. Кроме того, представлены задачи по измерению электродвижущей силы (ЭДС) химических цепей с электродами первого рода, концентраторных цепей с электродами второго рода, химических цепей с газовыми электродами и электродами второго рода, химических цепей с редокс-электродами, а также задачи по применению метода ЭДС для определения активности электролита и термодинамических характеристик химических реакций.

Изучению электрохимической кинетики посвящены задачи по коррозии и анодному растворению железного и никелевого электродов, электрокристаллизации меди и препаративному осаждению металлических покрытий. В задаче по катодному выделению металлов и начальным стадиям электрокристаллизации рассмотрены особенности электрохимических реакций, осложненных образованием новой фазы на поверхности электрода. Такие реакции имеют место в гальваностегии, гальванопластике, комбинированных технологиях микроэлектроники и обычно представляют собой электроосаждение металлов или сплавов. Для идентификации и микроструктурной характеристики осажденных металлов широко применяется достаточно универсальный метод рентгеновской дифрактометрии. Метод, естественно, не является электрохимическим, но использование его на завершающей стадии задачи делает проведенное исследование комплексным и логически завершенным.

На основе приведенных задач можно составить большое число вариантов заданий, которые могут быть предложены студентам, обучающимся по химическим и нехимическим направлениям и специальностям. Например, студентам геологических факультетов или факультетов почвоведения можно рекомендовать задачи по определению электропроводности, поскольку измерения электропроводности часто оказываются востребованными в исследовании минералов, горных пород и почв. Для студентов биофизических и родственных специальностей полезно выполнить задачи по определению ЭДС цепей, поскольку функционирование биологических мембран определяется непосредственно законами электрохимической термодинамики и существованием неравновесных скачков потенциала на жидкостных межфазных границах. Для студентов факультета наук о материалах рекомендуем задачи по коррозии и гальванике, имеющие прямое отношение к электрохимическому материаловедению.

Все электрохимические задачи могут быть модифицированы для обучения студентов специализированных групп, а также включены в спецпрактикумы кафедр с возможностью использования в самостоятельной научной работе студентов. Так, задачу по гальванике

можно проводить в версиях электроосаждения проводящих полимеров, или интерметаллических соединений, или проводящих оксидов, или бинарных полупроводников. Таким образом, задача окажется приближенной к научной тематике кафедр высокомолекулярных соединений, неорганической химии и общей химии (по крайней мере в Московском университете). Задача по коррозии допускает электрохимические версии, например анодное растворение металла с образованием комплексных соединений, что может представлять интерес для кафедр органической, неорганической и аналитической химии. Возможна также ориентация задач по коррозии и гальванике на электродиспергирование металлов, что важно для кафедры коллоидной химии и каталитических специальностей кафедры физической химии.

Наибольший интерес представляет комбинирование двух и более электрохимических задач. Так, при исследовании растворов электролитов с ярко выраженной ионной ассоциацией задачи по ЭДС и электропроводности, выполняемые экспериментально в одних и тех же растворах, предоставляют набор взаимодополняющих данных для комплексной модельной обработки.

Выражаем искреннюю благодарность глубокоуважаемым рецензентам — доктору химических наук профессору Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН Ю. Д. Гамбург и доктору химических наук профессору Российского университета дружбы народов В. Д. Ягодовскому за доброжелательную критику и ценные замечания.

Е. Агеев, В. Лунин

Раздел I

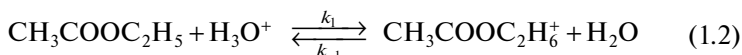
КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

1. Гомогенно-каталитический гидролиз сложного эфира в кислой среде

Реакция гидролиза этилацетата — представителя гомологического ряда сложных эфиров — описывается следующим стехиометрическим уравнением:



Одна из возможных кинетических схем этого процесса, описанных в литературе для гидролиза сложных эфиров в присутствии сильных кислот, которые в водных растворах практически полностью диссоциируют с образованием ионов гидроксония H_3O^+ , включает следующие стадии:



Здесь k_1 , k_{-1} , k_2 , k_3 — константы скорости соответствующих реакций.

На первой стадии протекает прототропное взаимодействие сложного эфира с ионом гидроксония H_3O^+ , приводящее к образованию промежуточного реакционноспособного комплекса $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_6^+$. Затем этот комплекс взаимодействует с водой, и образуется первый продукт реакции — уксусная кислота. Реакция (1.4) приводит к образованию второго продукта — этанола и исходной каталитической частицы — H_3O^+ .

Поскольку катализатором является сильная кислота, равновесие (1.2) устанавливается очень быстро, и можно считать, что концентрация промежуточного комплекса $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_6^+$ является квазиравновесной. В этом случае лимитирующей стадией всего процесса является стадия (1.3) и, соответственно, она определяет скорость (r) всей реакции:

$$r = k_2[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_6^+][\text{H}_2\text{O}].$$

Концентрацию промежуточного комплекса можно выразить через константу квазиравновесия первой стадии (K_1):

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5^+] = K_1 \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

В результате для скорости реакции получим

$$r = k_2 K_1 [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_3\text{O}^+]$$

Как видно, скорость реакции гидролиза сложного эфира в водном растворе сильной кислоты пропорциональна концентрации ионов гидроксония. Поскольку концентрация ионов гидроксония как каталитических частиц постоянна, последнее уравнение можно записать следующим образом:

$$r = k_{\text{эф}} [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5], \quad (1.5)$$

где $k_{\text{эф}} = k_2 K_1 [\text{H}_3\text{O}^+]$ — эффективная (наблюдаемая, экспериментальная) константа скорости.

Этот тип каталитических процессов называют *специфическим кислотным катализом*. Протекание реакции по данному механизму диагностируют по линейной зависимости $\log k_{\text{эф}}$ от значения рН раствора, в котором проводят реакцию.

Таким образом, гидролиз сложного эфира в присутствии сильной кислоты можно рассматривать как химическую реакцию первого порядка по текущей концентрации сложного эфира. Поскольку в системе присутствует сильная кислота (HCl), образование в ходе реакции слабой уксусной кислоты CH_3COOH (см. реакцию (1.3)) не влияет на рН раствора и практически не приводит к автокаталитическому эффекту.

Определение эффективных констант скорости реакций при различных значениях температуры (T) позволяет по уравнению Аррениуса

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

рассчитать кажущуюся энергию активации (E_a).

Проведение эксперимента

Гомогенно-каталитический гидролиз сложного эфира проводят в термостатируемых условиях. За протеканием реакции следят по количеству образующейся кислоты, которое определяют методом кислотно-основного титрования.

Концентрация сильной кислоты, которая является катализатором, в процессе реакции остается постоянной, но изменяется концентрация слабой (в нашем случае — уксусной) кислоты, образующейся в ходе реакции. Учитывая, что рассматриваемую в работе реакцию можно описать кинетическим уравнением первого порядка (1.5), выражая текущую концентрацию сложного эфира через число молей щелочи, пошедшей на титрование, получим расчетную формулу для определения эффективной константы скорости:

$$k_{\text{эф}} t = \ln \frac{a}{a - (n_t - n_0)}, \quad (1.6)$$

где t — время; a — начальное число молей сложного эфира с молярной массой $M_{\text{эфир}}$ в пробе

$$a = \frac{V_{\text{эфир}} \rho_{\text{эфир}} V_{\text{проба}}}{M_{\text{эфир}} V_{\text{смесь}}};$$

n_0 — число молей кислоты-катализатора в пробе

$$n_0 = \frac{V_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}} V_{\text{проба}} \cdot 10^{-3}}{V_{\text{смесь}}};$$

n_t — число молей щелочи, пошедшей на титрование пробы в момент времени t

$$n_t = V_{\text{шел}} C_{\text{шел}} \cdot 10^{-3}.$$

Здесь C — молярная концентрация раствора, моль/л; ρ — плотность раствора, г/мл; V — объем раствора, мл.

Далее описан порядок проведения эксперимента.

1. В три колбы на 100 мл наливают по 50 мл раствора соляной кислоты ($V_{\text{кисл}} = 50,0$ мл) заданной концентрации ($C_{\text{кисл}} = 1,0$ моль/л). Колбы закрывают пробками и помещают в три термостата, обеспечивающих разные значения температуры в интервале от 25 до 45 °С.

2. Через 10 — 15 мин, после того как раствор примет нужную температуру, не вынимая колб из термостатов, добавляют в каждую колбу по 2,0 мл сложного эфира — этилацетата ($V_{\text{эфир}} = 2,0$ мл), закрывают колбы пробками и встряхивают. Включают секундомер и отмечают время начала реакции ($t_0 = 0$).

3. Через некоторое время (t_1) из каждой реакционной смеси, термостатируемой при определенной температуре, отбирают пипеткой 3,0 мл пробы ($V_{\text{проба}} = 3,0$ мл). Пробу вводят в колбы, помещенные в лед, в которые предварительно пипеткой внесено по 10 мл дистил-

лированной воды. Записывают время отбора пробы (t_1). Охлаждение взятых проб обязательно, так как при комнатной температуре реакция гидролиза сложного эфира будет проходить и после отбора пробы.

4. Пробы титруют раствором щелочи с известной концентрацией ($C_{\text{щел}}$) и записывают объем раствора ($V_{\text{щел}}$), пошедшего на титрование пробы. Пока титруют данную пробу, колбы с остальными пробами хранят во льду.

5. Через определенные промежутки времени (например, $t_i = 20, 30, 40, 60, 80$ мин) из реакционных смесей, термостатируемых при определенных значениях температуры, отбирают по одной пробе ($V_{\text{проба}} = 3,0$ мл) в колбу с 10 мл дистиллированной воды, помещенную в охлаждающую смесь. Пробу оттитровывают раствором щелочи с концентрацией $C_{\text{щел}}$. Записывают объем раствора щелочи $V_{\text{щел}}$, израсходованного на титрование.

Результаты эксперимента представляют в виде табл. 1.1.

Таблица 1.1

Результаты эксперимента по гомогенно-каталитическому гидролизу этилацетата в кислой среде при разных значениях температуры ($\rho_{\text{эфир}} = 0,900$ г/мл; $a = \dots$ моль; $n_0 = \dots$ моль; $C_{\text{щел}} = \dots$ моль/л)

t , мин	$V_{\text{щел}}$, мл	n_t , моль	$n_t - n_0$, моль
<i>Температура реакционной смеси $T_1 = \dots$ К</i>			
0	$n_0 \cdot 10^3 / C_{\text{щел}}$	n_0	0
t_1			
...
<i>Температура $T_2 = \dots$ К</i>			
0	$n_0 \cdot 10^3 / C_{\text{щел}}$	n_0	0
t_1			
...
<i>Температура $T_3 = \dots$ К</i>			
0	$n_0 \cdot 10^3 / C_{\text{щел}}$	n_0	0
t_1			
...

Обработка результатов эксперимента

Определение констант скорости реакции при разных значениях температуры

Для каждого значения температуры T_1, T_2, T_3 следует построить кинетическую кривую $[a - (n_t - n_0)] = f(t)$ и график зависимости $\ln[a - (n_t - n_0)] = f(t)$.

В соответствии с формулой (1.6) по аппроксимированной методом наименьших квадратов линейной зависимости $\ln a - \ln[a - (n_t - n_0)] = f(t)$ для каждого из трех значений температуры определяют эффективные константы скорости реакции и рассчитывают их погрешности (δ). Результаты представляют в форме табл. 1.2. Следует обратить внимание, что свободный член линейной зависимости равен $\ln a$.

Таблица 1.2

Эффективные константы скорости реакции при разных значениях температуры

T, K			
$k_{\text{эф}}$			
δ			

Определение энергии активации реакции

Используя данные табл. 1.2, определяют энергию активации реакции по уравнению Аррениуса.

Представление результатов эксперимента

Отчет о работе должен содержать:

- 1) краткое описание работы с указанием кинетической схемы реакции и уравнений, необходимых для расчета константы скорости и энергии активации реакции;
- 2) результаты эксперимента (см. табл. 1.1);
- 3) кинетические кривые для трех значений температуры и соответствующие эффективные константы скорости реакции с их погрешностями;
- 4) рассчитанное значение энергии активации реакции.

Список рекомендуемой литературы

Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. — М. : Высш. шк., 1984.

Боресков Г. К. Катализ : в 2 ч. / Г. К. Боресков. — Новосибирск, 1971.

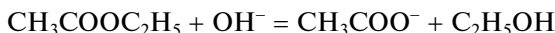
Vřlci R. Journal of Thermal Analysis / R. Vřlci, V. Meltzer. — 1994. — V. 41. — P. 1335—1341.

Лейдлер К. Кинетика органических реакций / К. Лейдлер — М. : Мир, 1966.

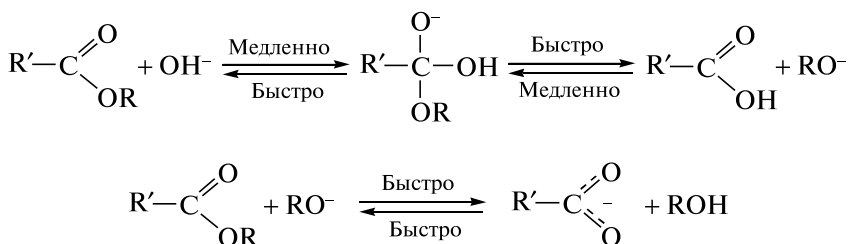
Хоффман Р. Механизмы химических реакций / Р. Хоффман. — М. : Мир, 1979.

2. Гомогенно-каталитический гидролиз сложного эфира в щелочной среде

Гидролиз этилацетата в щелочной среде описывается уравнением

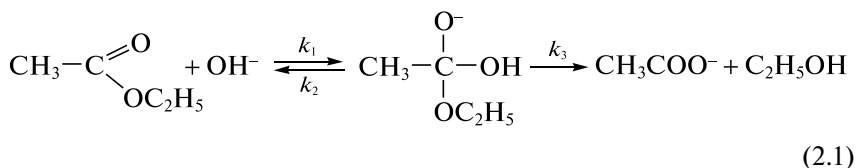


Механизм реакции гидролиза сложного эфира в щелочной среде в общем виде представляет собой совокупность следующих стадий:



Лимитирующей стадией является образование тетраэдрического интермедиата. Равновесие на последней стадии устанавливается очень быстро и смещено вправо.

Упрощенный механизм гидролиза этилацетата, включающий только кинетически значимые стадии, имеет вид



Тетраэдрический интермедиат является весьма неустойчивым, имеет малое время жизни и быстро разлагается. Применяя для него квазистационарное приближение, получаем выражение для скорости реакции

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{OH}^-], \quad (2.2)$$

где k_1, k_2, k_3 — константы скорости соответствующих стадий механизма (2.1).

Согласно выражению (2.2), полученному исходя из механизма (2.1), реакция щелочного гидролиза этилацетата имеет суммарный второй порядок: первый по сложному эфиру и первый по ионам OH^- . Этот вывод согласуется с результатами экспериментальных исследований. Наблюдаемая (эффективная) константа скорости реакции k определяется соотношением

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

Обозначим исходные концентрации реагентов $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и OH^- соответственно a и b ; текущие концентрации продуктов (карбонат-ионов и спирта) — x . С использованием величины x текущие концентрации участников реакции можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] &= a - x, \quad [\text{OH}^-] = b - x, \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= x, \quad [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = x, \end{aligned} \quad (2.3)$$

и записать кинетическое уравнение (2.2) в виде

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x). \quad (2.4)$$

Если $a \neq b$, решение дифференциального уравнения (2.4) при начальном условии $x = 0$ при $t = 0$ имеет вид

$$\ln \frac{b - x}{a - x} = \ln \frac{b}{a} + (b - a)kt.$$

В координатах $\frac{1}{b - a} \ln \frac{b - x}{a - x} \div t$ кинетическая кривая представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен наблюдаемой константе скорости реакции k .

Проведение эксперимента

Основы метода электропроводности

Если в ходе реакции происходит образование или расходование электролита, то за ходом такой реакции можно следить, измеряя электропроводность (или электрическое сопротивление) реакционного раствора. Рассмотрим, каким образом, измеряя электропроводность, можно получить кинетические кривые участников реакции гидролиза сложного эфира (этилацетата) в щелочной среде (водный раствор гидроксида натрия).

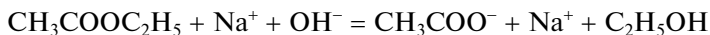
Удельная электропроводность (κ , См/см) реакционного раствора равна сумме вкладов ионов Na^+ , OH^- и CH_3COO^- :

$$\kappa = 0,001 \left([\text{Na}^+] \lambda_{\text{Na}^+} + [\text{OH}^-] \lambda_{\text{OH}^-} + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \right), \quad (2.5)$$

где $[\text{Na}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ — концентрации соответствующих ионов, моль/л; λ_{Na^+} , λ_{OH^-} , $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ — эквивалентные электропроводности соответствующих ионов, См · см²/моль.

Если суммарная концентрация ионов невелика, то можно считать, что эквивалентные электропроводности ионов λ_i постоянны и равны эквивалентным электропроводностям в бесконечно разбавленном растворе λ_i^0 . Тогда изменение удельной электропроводности κ раствора обусловлено лишь изменением концентрации ионов за счет реакции.

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



При использовании введенных выше обозначений концентрации ионов равны

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

Подставляя эти выражения концентраций в соотношение (2.5), получим выражение текущей электропроводности реакционного раствора

$$\begin{aligned} \kappa &= 0,001 \left[b \lambda_{\text{Na}^+} + (b - x) \lambda_{\text{OH}^-} + x \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \right] = \\ &= 0,001 \left[b (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) + x (\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - \lambda_{\text{OH}^-}) \right]. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Запишем выражения для электропроводности реакционного раствора в начальный момент времени κ_0 (в растворе присутствуют только исходные вещества $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и NaOH) и по завершении ре-

акции κ_{∞} (в растворе содержится непрореагировавший этилацетат и продукты C_2H_5OH и CH_3COONa):

$$\kappa_0 = 0,001b(\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}), \quad (2.7)$$

$$\kappa_{\infty} = 0,001b(\lambda_{Na^+} + \lambda_{CH_3COO^-}).$$

Разность электропроводностей растворов равна

$$\kappa_{\infty} - \kappa_0 = 0,001b(\lambda_{CH_3COO^-} - \lambda_{OH^-}). \quad (2.8)$$

Подставляя соотношения (2.7), (2.8) в выражение (2.6), получаем

$$\kappa = \kappa_0 + \frac{x}{b}(\kappa_{\infty} - \kappa_0) \quad (2.9)$$

и для величины x находим

$$x = b \frac{\kappa - \kappa_0}{\kappa_{\infty} - \kappa_0}.$$

В эксперименте непосредственно измеряют электрическое сопротивление R раствора, а удельную электропроводность определяют по соотношению

$$\kappa = \frac{K}{R},$$

где K — постоянная ячейки.

Выражая в уравнении (2.9) удельные электропроводности через сопротивления, получаем

$$x = b \frac{1/R - 1/R_0}{1/R_{\infty} - 1/R_0}, \quad (2.10)$$

где R — текущее сопротивление реакционного раствора; R_0 — сопротивление реакционного раствора в начальный момент времени; R_{∞} — сопротивление по окончании реакции.

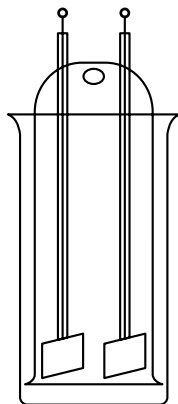
Таким образом, измеряя электрическое сопротивление раствора в течение всего времени реакции, можно определить величину x и с помощью соотношений (2.3) найти концентрации всех участников реакции в любой момент времени.

Аппаратура

Реакционный раствор помещают в ячейку для измерения электропроводности (рис. 2.1) и измеряют электрическое сопротивление раствора в ходе реакции. Для измерения сопротивления используют автоматический мост (измеритель RCL) Р 5030. Измеритель подклю-

Рис. 2.1. Ячейка для измерения электропроводности

чают к сети питания (при этом тумблер «Сеть» выключен). К электрическим клеммам измерителя, обозначенным «I» и «U», подключают кабели так, чтобы оба провода одного зажима были подключены к клеммам «I», другого — к клеммам «U». Зажимы кабеля с помощью дополнительных проводов подключают к электродам ячейки. Включают тумблер «Сеть». Выбирают режим измерения сопротивления прикосновением к сенсорному переключателю «R, Ω». Выбирают частоту измерений прикосновением к сенсорным переключателям «0,1 kHz» или «1 kHz». В ходе работы все измерения проводят на одной частоте. Прикосновением к переключателям «Старт» или «Zvar» выбирают режим измерений «единичные измерения» или «слежение» соответственно. (Во избежание нагрева раствора предпочтительно работать в режиме единичных измерений.) По окончании измерений прибор выключают с помощью тумблера «Сеть», ячейку отсоединяют от зажимов кабеля.



Проведение опыта

1. Ячейку для измерения электропроводности ополаскивают сначала дистиллированной водой, затем раствором гидроксида натрия концентрацией $(3 - 5) \cdot 10^{-3}$ моль/л. В ячейку для измерения электропроводности наливают ~ 30 мл этого же раствора гидроксида натрия. Объем и концентрация раствора NaOH должны быть точно известны. Ячейку помещают в термостат. Всего проводят три опыта при трех значениях температуры (например, при 25, 35 и 45 °C).

2. Когда ячейка примет температуру термостата, измеряют сопротивление раствора. Полученное значение представляет собой сопротивление реакционного раствора R_0 в начальный момент времени.

3. С помощью дозатора к раствору в ячейке прибавляют 0,1 мл этилацетата и включают секундомер. Добавлять этилацетат следует таким образом, чтобы капли попадали именно в раствор, а не на стенки ячейки. Раствор аккуратно и быстро перемешивают с помощью электродов. Момент прибавления этилацетата является моментом начала реакции.

4. Измеряют сопротивление реакционного раствора с течением времени. В течение первых 15 мин показания прибора регистрируют через каждые 20 или 30 с, затем — через каждые 5 мин.

5. Важно проводить измерения вплоть до полного завершения реакции. По завершении реакции сопротивление реакционного рас-

твора достигает максимального значения, а затем остается постоянным или незначительно уменьшается. При температуре 25 °С продолжительность опыта составляет около 40 мин, при 35 °С — около 15 мин, при 45 °С — около 10 мин. В качестве сопротивления реакционного раствора по завершении реакции R_{∞} берут максимальное измеренное значение сопротивления.

Обработка результатов эксперимента

Определение констант скорости реакции при разных значениях температуры

По образцу табл. 2.1 составляют три таблицы, соответствующие трем значениям температуры опыта: 25, 35, 45 °С. В таблицах указывают экспериментальные значения сопротивления R реакционного раствора в различные моменты времени.

В таблицах приводят значения x , вычисленные по формуле (2.10), а также значения $\frac{1}{b-a} \ln \frac{b-x}{a-x}$. При этом целесообразно использовать электронные таблицы.

Начальную концентрацию этилацетата a определяют по формуле

$$a = \frac{\rho_{\text{эфир}} V_{\text{эфир}}}{M_{\text{эфир}} V_p \cdot 1000},$$

где $\rho_{\text{эфир}}$ — плотность этилацетата (0,899 г/мл); $V_{\text{эфир}}$ — объем этилацетата, мл; $M_{\text{эфир}}$ — молярная масса этилацетата (88,0 г/моль); V_p — объем реакционного раствора, мл; например, если $V_{\text{эфир}} = 0,10$ мл и $V_p = 30$ мл, то $a = 3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Таблица 2.1

Результаты эксперимента по изучению кинетики щелочного гидролиза этилацетата методом электропроводности
 (номер ячейки ...; температура $T = \dots$ К; начальная концентрация $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ $a = \dots$ моль/л; начальная концентрация NaOH $b = \dots$ моль/л)

t , мин	R , Ом	x , моль/л	$\frac{1}{b-a} \ln \frac{b-x}{a-x}$, моль/л
0			
0,5			
...			

Для каждого из трех значений температуры определяют константы скорости реакции k . Для этого строят график зависимости величины $\frac{1}{b-a} \ln \frac{b-x}{a-x}$ от времени реакции. Этот график должен представлять собой прямую линию, угловой коэффициент которой равен k . Во всех случаях при построении линейных зависимостей рекомендуем использовать метод наименьших квадратов.

Примеры реальных зависимостей величины $\frac{1}{b-a} \ln \frac{b-x}{a-x}$ от времени показаны на рис. 2.2.

Следует обратить внимание на то, что при высоких значениях степени протекания реакции, и особенно при времени, близком к моменту окончания реакции, зависимость величины $\frac{1}{b-a} \ln \frac{b-x}{a-x}$ от времени перестает быть линейной. Это связано с существенным возрастанием относительной погрешности разности $(b-x)$ при приближении x к b . При построении графиков зависимости величины $\frac{1}{b-a} \ln \frac{b-x}{a-x}$ от времени такие точки следует исключить.

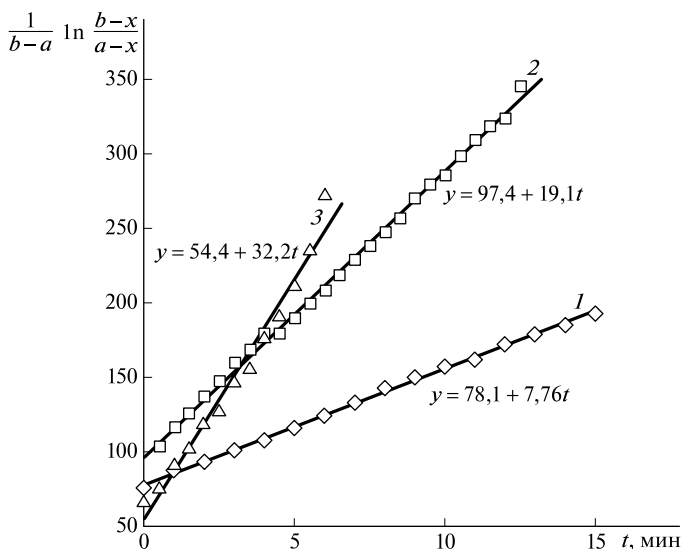


Рис. 2.2. Зависимость величины $\frac{1}{b-a} \ln \frac{b-x}{a-x}$ от времени реакции t при температуре реакционной смеси 25 (1), 35 (2), 45 (3) °C