

## Лабораторная работа № 2

### *Изучение скорости реакции разложения комплексного оксалата марганца*

Цель работы: определить среднее значение константы скорости разложения комплексного оксалата марганца при двух температурах; вычислить энергию активации.

Реактивы и оборудование: 0,01 М  $\text{KMnO}_4$ ; 0,1 М  $\text{MnSO}_4$ ; 0,1 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; фотоэлектрокалориметр (светофильтр – синий).

### *Теоретический материал*

Химические реакции протекают с различными скоростями. Например, реакция нейтрализации протекает практически мгновенно, в то время как взаимодействие водорода с кислородом при комнатной температуре и в отсутствие катализатора протекает чрезвычайно медленно. Учение о скоростях химических реакций называют *химической кинетикой*.

### **Скорость реакции**

При протекании реакции во времени концентрации исходных веществ уменьшаются, а концентрации продуктов реакции увеличиваются (рис. 5.1).

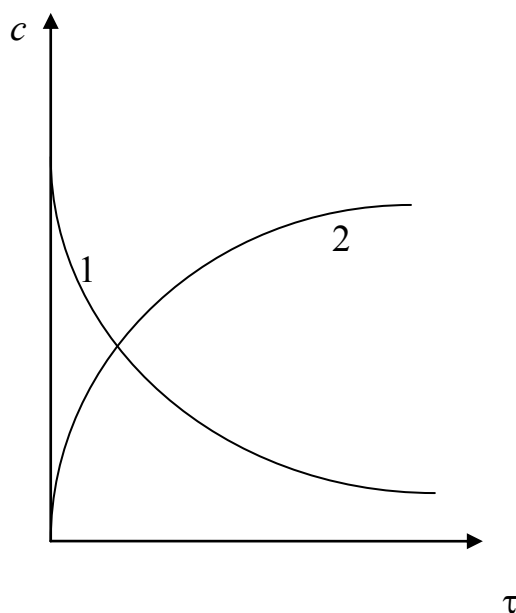


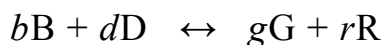
Рис. 5.1. Изменение концентрации одного из исходных веществ (1) и одного из продуктов (2) при протекании химической реакции

Скорость реакции  $v$  определяется изменением концентрации в единицу времени. Вследствие того, что концентрация исходных веществ непрерывно изменяется, скорость реакции выражают производной от концентрации по времени:

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

Скорость реакции всегда положительна. В связи с этим первая производная от концентрации конечного вещества по времени имеет знак плюс, первая производная от концентрации начального вещества по времени будет иметь знак минус.

Согласно закону действия масс скорость реакции пропорциональна произведению действующих масс реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Поэтому для реакции:



$$v = -\frac{dc}{d\tau} = k_1 c_B^b c_D^d - k_2 c_G^g c_R^r,$$

где  $c_B^b$ ,  $c_D^d$ ,  $c_G^g$ ,  $c_R^r$  - концентрации соответствующих веществ;  $k_1$  и  $k_2$  - константы скорости прямой и обратной реакции соответственно,  $\tau$  - время.

Когда  $k_1 \ll k_2$  скорость обратной реакции ничтожно мала по сравнению со скоростью прямой, равновесие оказывается полностью смещенным вправо и уравнение (5.2) переходит в уравнение

$$v = -\frac{dc}{d\tau} = k_1 c_B^b c_D^d$$

(знак минус соответствует уменьшению концентраций исходных веществ с течением времени).

Если  $k_2$  соизмерима с  $k_1$ , то превращение исходных веществ в конечные происходит не полностью, поскольку наступает состояние равновесия. Такую реакцию называют *обратимой реакцией*.

Константа скорости реакции численно равна скорости реакции при условии, что концентрация всех реагирующих веществ равна единице.

Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора и его концентрации и от среды, в которой протекает реакция. Числовое значение константы зависит также от выбора единиц времени и концентрации. Обычно концентрацию

выражают в молях на литр ( $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ), а время - в минутах или секундах.

### *Порядок и молекулярность реакций*

Различают порядок реакции и ее молекулярность.

*Молекулярность реакции.* По числу молекул, участвующих в элементарном акте химического превращения, различают реакции одномолекулярные, двухмолекулярные и т.д. Вероятность одновременного столкновения нескольких молекул определенного вида ничтожно мала; поэтому трехмолекулярные реакции немногочисленны. Следовательно, если стехиометрические коэффициенты велики, то реакция протекает в несколько стадий и общая скорость реакций определяется скоростью самой медленной из них.

*Порядок реакции* определяется показателем степени при концентрации в кинетическом уравнении реакции. Если порядок равен единице, то реакцию называют реакцией первого порядка, если двум - второго порядка, если трем — третьего порядка.

Различают *частный* и *общий порядок* реакции. Частным называется порядок, определяемый по изменению концентрации каждого из веществ, вступающих в реакцию. Сумма частных порядков дает общий порядок реакции. Общий и частные порядки могут быть целыми и дробными числами. Имеются реакции и нулевого порядка, т.е. скорость этих реакций постоянна во времени и не зависит от концентрации.

### *Кинетическая классификация реакций*

В химической кинетике реакции разделяют по следующим признакам: 1) по числу частиц, участвующих в реакции (молекулярность и порядок реакции); 2) по природе частиц, участвующих в элементарном акте реакции. Реакции, в которых участвуют молекулы, относятся к группе молекулярных реакций; реакции с участием атомов или свободных радикалов - к группе цепных реакций; реакции с участием ионов - к группе ионных реакций; 3) по числу фаз, участвующих в реакции. Реакции, протекающие в одной фазе, называют гомогенными, а протекающие на поверхности или у поверхности раздела фаз, называют гетерогенными; 4) по применимости катализаторов: каталитические, автокаталитические и некаталитические; 5) по степени сложности (по механизму протекания): обратимые и необратимые; изолированные и параллельные; последовательные (конструктивные или многоступенчатые); сопряженные.

*Реакции первого порядка* описываются кинетическим уравнением:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $\tau$  – время;  $c$  – концентрация;  $c_0$  – начальная концентрация.

Это уравнение называется также уравнением реакции первого порядка. Оно дает возможность вычислить концентрацию реагирующего вещества в любой момент времени по известной величине константы скорости или, наоборот, найти константу скорости реакции при заданной температуре путем определения концентрации в любой момент времени.

Примером реакций первого порядка служит радиоактивный распад, разложение простых эфиров в газовой фазе при высоких температурах, процессы изомеризации.

*Реакции второго порядка.* Уравнение реакции второго порядка в общем виде можно записать следующим образом:

$$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right).$$

Уравнение будет несколько сложнее для реакций между веществами, концентрации которых неодинаковы:

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{a(b-x)},$$

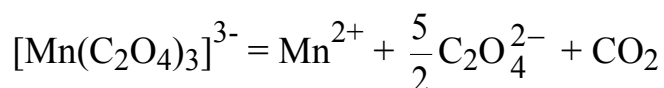
$a$  – начальное число молей первого реагента;  $b$  – начальное количество молей второго реагента;  $x$  – число молей которое прореагировало к моменту времени  $\tau$ .

Если начальные концентрации веществ были равны  $a = b$ , то

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{x}{a(a-x)}.$$

Примерами таких реакций являются: омыление сложного эфира щелочью; иодирование ацетона; автокаталитические реакции.

Химические реакции, в результате которых происходит изменение цвета, могут быть изучены фотометрическим методом. Одним из примеров таких реакций может служить распад комплексного иона триоксалата марганца



Ввиду того, что комплексный ион марганца окрашен, а продукты реакции бесцветны, для изучения скорости реакции можно с успехом использовать спектрофотометрический метод.

Изучаемая реакция является реакцией первого порядка. Константу скорости реакции при данной температуре вычисляют по уравнению (5.4), которое легко преобразовать к виду

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{D_0}{D} ,$$

где  $D_0$  и  $D$  - оптические плотности раствора исходного вещества в начальный момент времени и в момент времени  $\tau$ ; оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ .

Следовательно, для вычисления константы скорости реакции необходимо измерять оптическую плотность раствора и ее изменение во времени.

#### Последовательность выполнения работы

Реакционную смесь готовят в следующей последовательности: в фарфоровый стакан емкостью 20 мл наливают 1 мл 0,1 М  $\text{MnSO}_4$ ; 7 мл 0,1 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; 2 мл 0,01 М  $\text{KMnO}_4$ , одновременно включают секундомер (начало отсчета – момент смешения). Этой реакционной смесью заполняют кювету, которую помещают в кюветное отделение фотоэлектрокалориметра и производят измерение оптической плотности.

Для получения более точных результатов рекомендуется определять оптическую плотность следующим образом. Измеряют начальное значение оптической плотности, тотчас же устанавливают на шкале барабана значение оптической плотности на 0,02 меньше (до ближайшего целого значения) и в момент прохождения стрелки гальванометра через нуль шкалы включают секундомер. Затем снова снижают значение оптической плотности на барабане фотоэлектрокалориметра на 0,02 и отмечают время прохождения стрелки гальванометра через нуль и т.д. Момент включения секундомера принимается за начало реакции. Опыт прекращают, когда оптическая плотность исследуемого раствора достигает значений, близких к 0,1. Результаты записывают в табл.

| $\tau$ , мин | Оптическая плотность ( $D$ ) | $k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{D_0}{D}$ |
|--------------|------------------------------|--|
|              |                              |  |

Средняя константа скорости может быть рассчитана также из графика в координатах  $\lg D - \tau$ ;  $k_{\text{ср}} = - 2,3 \operatorname{tg} \alpha$ .

Повторяют опыт при другой температуре и по двум значениям констант рассчитывают энергию активации .

### Контрольные вопросы

1. Перечислите факторы, от которых зависит скорость химической реакции?
2. Как зависят константы скорости реакций разных порядков от единиц, в которых выражены концентрации?
3. Почему в уравнении скорости химической реакции стоит знак « $\pm$ » ?
4. Каковы различия между молекулярностью и порядком реакции? В каких случаях они не совпадают, выражаются дробными числами?
5. Описать методы определения порядка реакции.
6. Что выражают кинетическая кривая и кинетическое уравнение химической реакции?
7. Пусть протекает некоторая реакция  $A \rightarrow B$ . Изобразите кинетические кривые для веществ А и В.
8. Как по кинетической кривой найти:
  - а) скорость реакции в данный момент времени;
  - б) период полупревращения для данной реакции?
9. Что такое период полупревращения?
10. Как связана удельная скорость реакции с энергией активации (обоснование и графическое представление). Что такое предэкспоненциальный множитель?

