

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

*Кинетика химических реакций. Изучение скорости реакции
разложения комплексного оксалата марганца*

Цель работы: освоить основные понятия и законы химической кинетики; определить среднее значение константы скорости разложения комплексного оксалата марганца при двух температурах; вычислить энергию активации.

Оборудование и реактивы: 0,01 М KMnO_4 ; 0,1 М MnSO_4 ; 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; бюретка, пипетки
фотоэлектрокалориметр (светофильтр – синий).



Теоретическое введение

Химические реакции протекают с различными скоростями. Например, реакция нейтрализации практически протекает мгновенно, в то время как взаимодействие водорода с кислородом при комнатной температуре и в отсутствие катализатора протекает чрезвычайно медленно.

Химическая кинетика изучает зависимость скорости реакций от различных факторов, а также закономерности протекания химических процессов во времени и механизм химических реакций.

Химическая кинетика является теоретической базой биохимических и технологических процессов.

С помощью методов химической кинетики можно установить основные параметры, определяющие скорость различных процессов, и таким образом влиять на ход процесса.

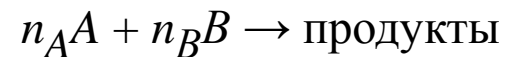
Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и наличия катализатора.

Зависимость скорости реакции от концентрации

Зависимость скорости реакции описывается основным постулатом химической кинетики – законом действующих масс:

скорость элементарной реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

В соответствии с основным постулатом кинетики для элементарной реакции:



можно записать кинетическое уравнение этой реакции:

$$v = k c_A^{n_A} c_B^{n_B}$$

где $c_A^{n_A}, c_B^{n_B}$ – концентрации веществ А и В соответственно; k - константа реакции.

Коэффициент пропорциональности k для каждой реакции при постоянной температуре является величиной постоянной, численно равен скорости при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Размерность константы скорости $[k] = [c]^{1-n}[t]^{-1}$.

Порядок химической реакции равен сумме показателей степени концентрации реагентов в кинетическом уравнении реакции. Порядок по данному веществу (частный порядок) определяется как показатель степени концентрации этого вещества.

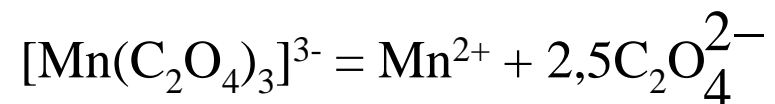
Молекулярность реакции – число частиц, принимающих участие в элементарном акте химической реакции.

Молекулярность и порядок реакции совпадают только для простых реакций, протекающих в одну элементарную стадию без участия посторонних молекул и не совпадают в трех случаях: для сложных реакций, для гетерогенных реакций и реакций с избытком одного из реагирующих веществ.

Экспериментальная часть

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:

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

где D_0 и D – оптические плотности раствора исходного вещества в начальный момент времени и в момент времени τ ; 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 MnSO_4 ; 7 мл 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 2 мл 0,01 М 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.

В кюветное отделение фотоэлектрокалориметра также помещают кювету с холостой пробой: 1 мл 0,1 М MnSO_4 ; 7 мл 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 2 мл H_2O .

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. 1:

Таблица 1

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

Средняя константа скорости может быть рассчитана также из графика в координатах $\lg D - \tau$;

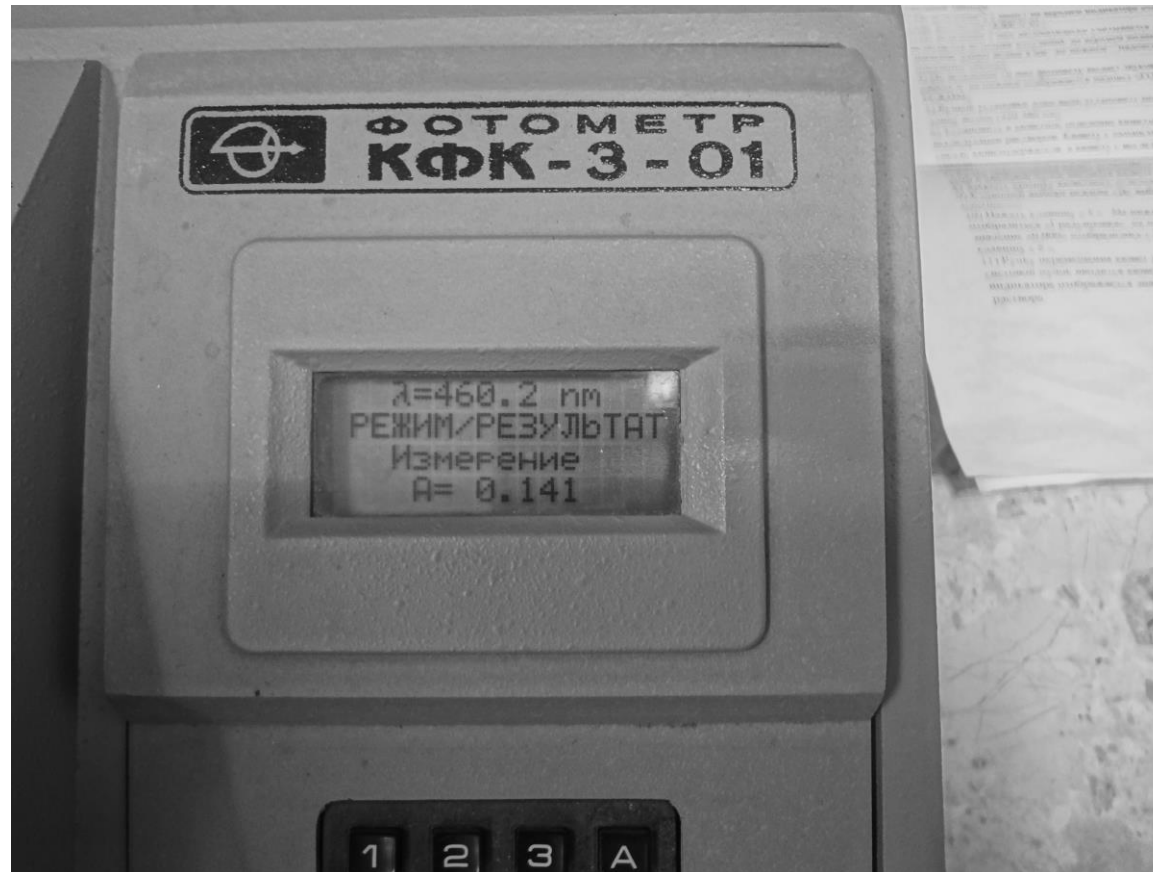
$$k_{\text{ср}} = - 2,3 \operatorname{tg} \alpha.$$

Оформление отчета по лабораторной работе

- название и цель работы;
- перечисление оборудования и реактивов;
- краткое описание проведения эксперимента;
- результаты исследования и расчеты (уравнения должны быть приведены в общем виде и с подставленными данными). Результаты исследования и расчетов должны быть сведены в соответствующие таблицы);
- графическая обработка экспериментальных данных (графики должны выполняться только на миллиметровой бумаге).
- вывод.

Обсуждение результатов

1. Измерение оптической плотности производилось при длине волны (λ) = 460 нм.
Первоначальное значение оптической плотности – $A_0(D_0) = 2,73$.



2. Приготовить холостую пробу и реакционную смесь. Необходимые количества реагентов указаны в методике эксперимента.

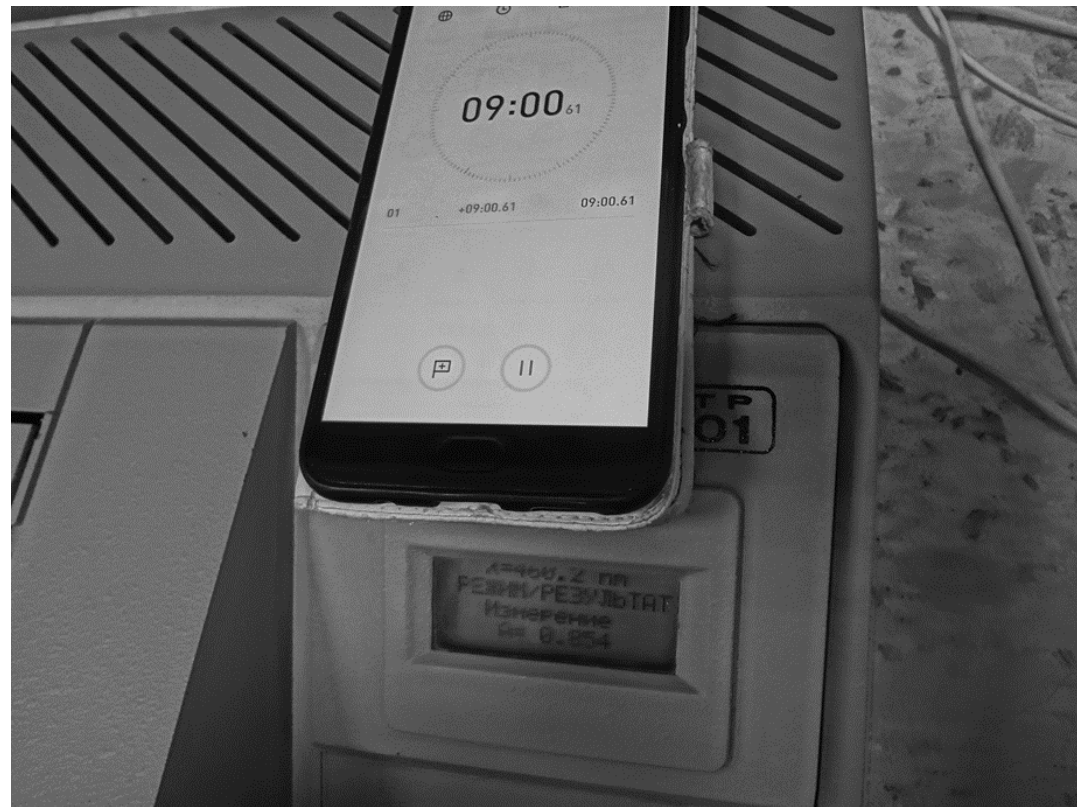


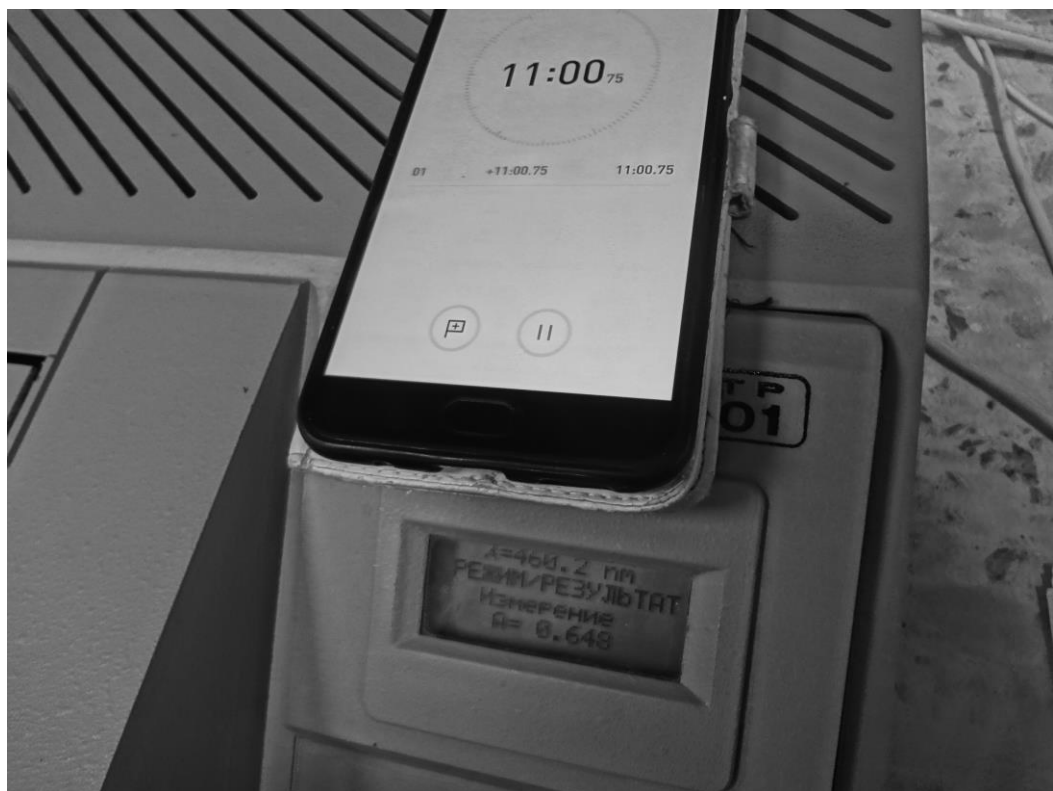
3. Через определенные промежутки времени определяют оптическую плотность приготовленного раствора





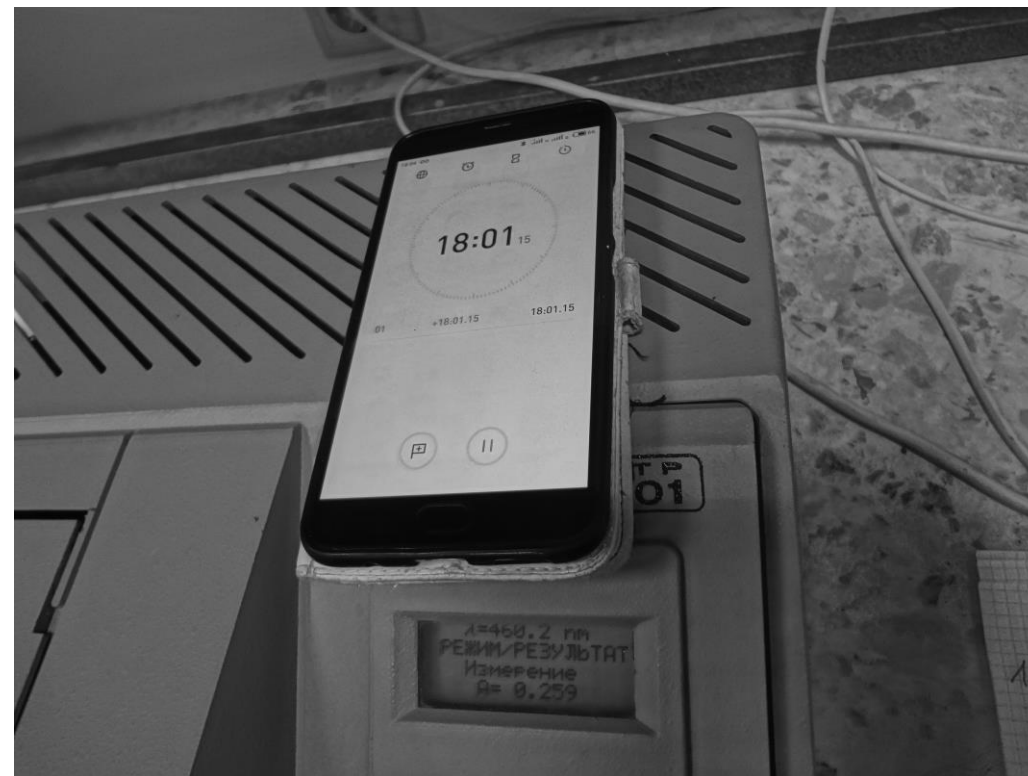
























Значения оптической плотности после 30 минут от начала реакции



4. Экспериментальные и расчетные данные записать в таблицу. плотности $D_0 = 2,73$:

t , мин	Оптическая плотность (D)	$\lg D$	$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{D_0}{D}$
1	2,472	0,389875	
2	2,211	0,344589	
3	1,955	0,291147	
4	1,707	0,232234	
5	1,497	0,175222	
6	1,303	0,114944	
7	1,131	0,053463	
8	0,981	-0,00833	
9	0,854	-0,06854	
10	0,746	-0,12726	

t , мин	Оптическая плотность (D)	$\lg D$	$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{D_0}{D}$
11	0,648	-0,18842	
12	0,566	-0,24718	
13	0,494	-0,30627	
14	0,432	-0,36452	
15	0,379	-0,42136	
16	0,333	-0,47756	
17	0,294	-0,53165	
18	0,259	-0,5867	
19	0,230	-0,63827	
20	0,205	-0,68825	

<i>t</i>, мин	Оптическая плотность (<i>D</i>)	lg<i>D</i>	$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{D_0}{D}$
21	0,184	-0,73518	
22	0,166	-0,77989	
23	0,151	-0,82102	
24	0,138	-0,86012	
25	0,127	-0,8962	
26	0,119	-0,92445	
27	0,111	-0,95468	
28	0,105	-0,97881	
29	0,100	-1,00000	
30	0,096	-1,01773	

Контрольные вопросы

1. Что называется скоростью химической реакции? По изменению концентрации какого из веществ обычно определяют скорость реакции?
2. Какие реакции называются простыми, а какие сложными? Приведите примеры.
3. В чем заключается основной закон кинетики для реакций?
4. Какой физический смысл имеет константа скорости химической реакции? От каких факторов она зависит?
5. Дайте определение понятиям «частный порядок по компоненту», «общий порядок реакции», «молекулярность реакции». Для каких реакций порядок и молекулярность всегда совпадают? Может ли порядок быть нулевым, дробным, отрицательным?
6. Приведите уравнения для расчета константы скорости реакций первого, второго и третьего порядков.
7. Какие методы определения порядка реакции существуют? Охарактеризуйте их.

5. Подсчитать константу скорости реакции по формуле и найти среднее значение константы скорости.
6. Построить график в координатах $\lg D - t$. Рассчитать среднюю константу скорости;

$$k_{\text{ср}} = - 2,3 \operatorname{tg} \alpha.$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{a}{b}$$

