

**Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
Інститут природничих наук
Кафедра неорганічної та фізичної хімії**

Л.Я. Мідак

**Методичні вказівки та інструкції
до виконання лабораторних робіт
з курсу «Фізична хімія»**

«Хімічна кінетика та каталіз»

Затверджено
на засіданні кафедри
неорганічної та фізичної хімії
(протокол №1 від 30.01.2013 р.)

Івано-Франківськ, 2013

ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ ЗВІТУ ДО ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ

Звіт оформлюють на подвійному (розгорнутому) листі паперу. На титульній сторінці листа розташовують назву лабораторної роботи, вказують прізвище, номер групи, дату виконання лабораторної роботи, прізвище керівника.

У звіті вказують мету роботи, дають перелік приладів, реактивів та посуду, що застосовується при виконанні лабораторної роботи; складають схеми приладів та устаткування, на якому проводять експеримент; вказують умови, в яких виконувалася робота, описують результати дослідження та рівняння хімічних реакцій. Записи повинні бути акуратними, з широким інтервалом між рядками та полями. Рівняння для розрахунків величин, що визначаються в досліді, наводять у загальному вигляді та з підставленими даними. Звіт закінчується висновками та відповідями на запитання, які були поставлені до кожного досліді і лабораторної роботи.

1. ЗАГАЛЬНІ ПРАВИЛА РОБОТИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

З перших днів роботи в лабораторії студент повинен привчити себе до акуратності та уваги, відсутність яких часто буває причиною недостовірності результатів експерименту, а також може привести до нещасних випадків.

Під час роботи в хімічній лабораторії необхідно знати і виконувати наступні правила:

1. Перед приходом на заняття слід ознайомитися з темою за методичним посібником, підручником та конспектом лекцій.
2. Перед виконанням лабораторної роботи потрібно прочитати відповідний опис, підготувати всі прилади та реактиви, необхідні для проведення дослідів, та з'ясувати всі незрозумілі питання у викладача.
3. Потрібно дотримуватися всіх заходів безпеки, що вказані в спеціальній інструкції з техніки безпеки та методичному посібнику.
4. На робочому місці потрібно підтримувати чистоту і порядок, не загромождувати сторонніми предметами. Всі предмети повинні знаходитися в певному порядку, так, щоб було зручно їх брати. Штатив з пробірками та набором реактивів потрі-

бно ставити перед собою, справа від нього залишити вільне місце для лабораторного журналу і методичного посібника.

5. Методичний посібник і книги під час виконання лабораторних робіт потрібно оберігати від попадання на них води і хімічних реактивів. Забороняється ставити склянки з реактивами на книги і зошити.
6. При використанні реактивів необхідно дотримуватися наступних правил:
 - Під час виконання роботи потрібно користуватися незабрудненими реактивами.
 - Не можна брати реактиви і крапельні піпетки з інших штативів. Якщо деякі реактиви і лабораторне обладнання відсутні, потрібно звернутися до інженера лабораторії.
 - Склянки з реактивами загального користування повинні знаходитися на означеному місці, їх не можна переносити на робочі столи.
 - Перш ніж брати реактив з полицки, потрібно уважно прочитати етикетку з назвою реактиву, після виконання досліду повернути реактив на те ж місце.
 - Усі склянки з реактивами потрібно тримати закритими і відкривати їх тільки під час досліду; закривати не плутаючи корки, оскільки реактиви при цьому забруднюються.
 - Сухі реактиви відбирати чистим шпателем.
 - Реактиви, що не були використанні в досліді, не можна знову висипати в склянку з чистим реактивом. Їх потрібно передати інженеру лабораторії.
 - Дорогі та отруйні реактиви (сполуки срібла, ртуті та ін.) після проведення дослідів не можна виливати в раковину. Їх потрібно зливати в окремі склянки.
7. Без дозволу викладача не можна виконувати досліді, яких немає у відповідному посібнику.

2. ЗАХОДИ БЕЗПЕКИ

1. Усі роботи з отруйними речовинами, речовинами, що мають сильний запах, а також з кислотами, що випаровуються, і кислими розчинами потрібно проводити у

витажній шафі. При виконанні дослідів потрібно використовувати тільки розчини з вказаною концентрацією і дотримуватися рекомендованого дозування.

2. Досліди з легкозаймистими рідинами (вуглеводні, ацетон, діетиловий етер та інші) проводити у витажній шафі. Категорично забороняється використання відкритого вогню або електронагрівальних приладів з відкритою спіраллю.

3. Розжарені предмети потрібно ставити тільки на азбестовий картон.

4. При роботі з металічним натрієм або іншими лужними металами потрібно остерігатися попадання на них води (можливий вибух!). Зберігати лужні метали потрібно під шаром гасу або вазелінової олії. Різати лужні метали повинен лаборант, і ні в якому разі, не можна кидати обрізки у смітник або раковину.

5. Під час нагрівання розчинів в пробірці потрібно користуватися пробіркотримачем, спрямовуючий отвір пробірки у протилежний від студента та його сусіда напрямок.

6. Не нахилятися над киплячою рідиною або речовинами, що можуть розплавлятися, для запобігання попадання речовини в обличчя.

7. Запах речовин слід визначати обережно, не нахилиючись над пробіркою і не вдихаючи на повні груди. Направляти пару речовини легким рухом руки.

8. Під час роботи з твердими лугами (подрібненні великих шматків, виготовленні сумішей для плавлення) обов'язково потрібно надягати захисні окуляри. Брати луги потрібно тільки щипцями або пінцетом. Необхідно ретельно прибрати залишки лугу з робочого столу.

9. Під час розбавлення кислот, особливо сірчаної (сульфатної), кислоту потрібно вливати обережно, невеликими порціями, до води, а не навпаки.

10. Якщо під час роботи кислота або луг потрапили на тіло, потрібно змити їх сильним потоком води і звернутися до лаборанта або викладача за допомогою.

11. У лабораторії категорично забороняється палити або споживати їжу.

12. Не можна кидати у водопровідні раковини папір, бите скло, залишки металів.

13. У разі нещасного випадку необхідно миттєво звернутися до інженера лабораторії або викладача!

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота №11

Тема: Кінетика реакції гідролізу сахарози.

Мета: Дослідити протікання реакцій гідролізу сахарози (оптично активної речовини), використовуючи метод поляриметрії. Визначити кінетичний порядок реакції та константу швидкості за заданої температури.

Знати:

- способи вираження концентрації розчинів;
- основні поняття хімічної кінетики (швидкість реакції, порядок та молекулярність, кінетичні рівняння реакцій I – III порядків);
- способи вираження швидкості та експериментальні методи контролю;
- будову оптично активних речовин та суть методу поляриметрії.

Вміти:

- визначати концентрацію речовини та глибину протікання реакції (ступінь перетворення речовини) за даними методу поляриметрії;
- вимірювати з допомогою поляриметра кут повороту площини поляризації світла в розчині;
- визначати порядок реакцій;
- визначати константу швидкості реакції за кінетичними рівняннями;
- проводити статистичну обробку експериментальних результатів.

Самостійна робота на занятті:

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Обговорення основних питань теми та складання алгоритму роботи.
3. Виконання лабораторної роботи.
4. Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
5. Формулювання висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

Теоретичні відомості

В основі поляриметричного методу аналізу лежить вимірювання кута обертання площини поляризації світла, що пройшло через оптично активне середовище.

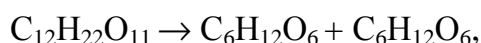
Речовини, які здатні обертати площину поляризації поляризованого світла, називають оптично активними речовинами.

У залежності від природи речовин (особливості будови молекул) обертання площини поляризації може мати різне направлення та величину. Слід враховувати що, якщо площина поляризації обертається вправо (за годинниковою стрілкою) від спостерігача, до якого направлене світло, що проходить через оптично активну речовину, то речовину називають *правообертаючою* і перед її назвою ставлять індекс D або знак «+». Якщо обертання площини поляризації відбувається вліво (проти годинникової стрілки), то речовину називають *лівообертаючою* і перед її назвою ставлять індекс L або знак «-». Відхилення площини поляризації від початкового положення, виражене в кутових градусах, називають *кутом обертання*. Для розчинів оптично активних речовин величини кута обертання залежить від природи розчинника, концентрації речовини і розраховується за формулою:

$$\alpha = \frac{[\alpha]_D^{20} Cl}{100} = K C_M, \quad (1)$$

де С – концентрація оптично активної речовини, г/100 мл; $[\alpha]_D^{20}$ - величина питомого обертання для даного розчинника; l – товщина шару (довжина кювети поляриметра); К – стала; C_M – молярна концентрація розчину.

У результаті реакції гідролізу сахарози утворюються – глюкоза і фруктоза:



Оскільки, як і вихідна речовина, так і продукти реакції – оптично-активні речовини, для контролю за швидкістю наведеної реакції можна використати метод поляриметрії. Для цього використовуються спеціальні оптичні прилади – поляриметри. Найчастіше застосовують півтіньові поляриметри.

У півтіньовому поляриметрі положення площини поляризації світла визначається з настанням рівномірно слабкої освітленості всього поля зору окуляра. У інших положеннях аналізатора поле зору окуляра різко поділене на дві частини за освітленістю або яскраво освітлене. Такий пристрій забезпечує високу точність вимірювань. Якщо півтіньове положення знайдене правильно (рис. 1, б), то найменший поворот аналізатора вправо (рис. 1, в) чи вліво (рис. 1, а) порушує рівномірність освітлення аж до різкого контрасту між двома половинками поля зору.

Кут повороту аналізатора відраховується за шкалою (лімба), що рухається під час його повороту, та нерухомим ноніусом з точністю до десятих часток градуса. Число цілих градусів визначають за останньою поділкою шкали, яка виявляється зліва від нуля (центральної мітки) ноніусу; десяті частки градуса визначають на правій частині шкали ноніусу за поділкою, що співпала з будь-якою поділкою основної шкали лімба. Так визначають позитивні кути повороту. Наприклад на рис. 2 кут повороту відповідає $20,3^{\circ}$.

У разі обертання аналізатора в протилежну сторону визначають від'ємні кути повороту. Для зручності спостережень та вимірювань, пов'язаних з варіацією освітленості, поляриметр закривають чорним полотняним екраном – чохлам.

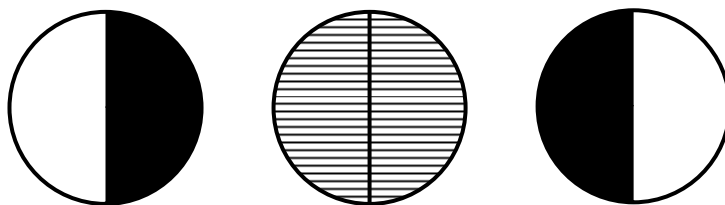


Рис. 1. Поле зору окуляра півтіньового поляриметра.

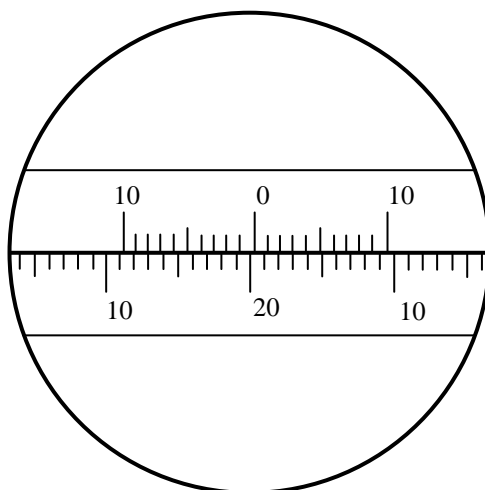


Рис. 2. Відлік за шкалою поляриметра.

Величина питомого обертання водних розчинів сахарози, глюкози та фруктози має наступні значення: сахароза - $[\alpha]_D^{20} = +66,55^{\circ}$; глюкоза $[\alpha]_D^{20} = +52,55^{\circ}$, фруктоза $[\alpha]_D^{20} = -91,9^{\circ}$. У процесі гідролізу сахарози сумарний кут обертання площини поляризації зменшується і в ході реакції стає від'ємним.

У кількісному аналізі для визначення концентрації оптично активної речовини в розчині вимірюють кут повороту площини поляризації розчину, з формули (1) розраховують його концентрацію або проводять визначення за градуовальним графіком.

Прилади та реактиви: сахароза; хлоридна кислота (2М розчин); дистильована вода; колби ємністю 100 мл; секундомір; мірний циліндр на 100 мл; фільтрувальний папір; лійка; технічні ваги; термостат; поляриметр з набором кювет.

Зміст роботи

Готують 50 мл 15%-ного розчину сахарози у воді. Розчин фільтрують, заповнюють ним кювету поляриметра і вимірюють кут обертання (α_0). Після цього розчин сахарози зливають в мірний циліндр і додають такий самий об'єм 2М хлоридної кислоти. В момент додавання кислоти **включають секундомір** і вважають початком реакції. Заповнюють цим розчином кювету поляриметра та через кожні 10 хв. від початку реакції вимірюють кут обертання площини поляризації (α_t). Результати вимірювань записують у таблицю.

Залишок реакційної суміші (розчин сахарози з хлоридною кислотою) термостатують у колбі за температури 60-70°C протягом 30 хв., для того, щоб довести реакцію до завершення. Охолодивши цей розчин, вимірюють кут обертання площини поляризації (α_∞). Результати заносять в табл. 1.

Константу швидкості реакції гідролізу сахарози розраховують для кожного проміжку часу за формулою:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right) \quad (2)$$

де α_0 – кут обертання площини поляризації світла в момент початку реакції (кут обертання сахарози без кислоти розділити на 2, оскільки розчин вдвічі розбавляється кислотою);

α_t – кут обертання за час τ від початку реакції;

α_∞ - кут обертання після закінчення реакції (після нагрівання).

Знаходять середнє значення константи швидкості реакції і роблять висновок про її залежність від часу.

Залежність кута обертання площини поляризації світла в розчині
від часу протікання реакції

№ п/п	Час від початку реакції; τ , хв.	Кут обертання в градусах; α_{τ} , °	Константа швидкості; k, хв.
1	0		
2	10		
3	20		
4	30		
5	40		
6	50		
7	60		
8	∞		

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Швидкість реакції та методи її визначення. Середня та істинна швидкість реакцій. Кінетична класифікація реакцій.
2. Молекулярність та порядок реакцій. Методи визначення порядку реакцій.
3. Константа швидкості хімічної реакції та її фізичний зміст. Розмірність константи швидкості для реакцій нульового, першого, другого та третього порядків.
4. Кінетичні рівняння реакцій нульового, першого, другого та третього порядків.
5. Час напівперетворення в реакціях нульового, першого, другого та третього порядків.
6. Приклади реакцій нульового, першого, другого та третього порядків.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Що розуміють під терміном «швидкість хімічної реакції», і в яких одиницях вона виражається.
2. Який фізичний зміст константи швидкості хімічної реакції і за якими формулами її розраховують для реакцій різних порядків?
3. Що таке порядок реакції? Чим відрізняється порядок реакції від молекулярності? Коли ці величини співпадають?
4. Які значення, як правило, приймає величина порядку, молекулярності реакцій? Чому?
5. Якими методами визначають константу швидкості хімічної реакції, і які експериментальні дані для цього необхідні?

6. Чому реакція гідролізу сахарози формально описується кінетичним рівнянням першого порядку? Який дійсний порядок цієї реакції?
7. Які переваги поляриметрії перед хімічними методами аналізу, при використанні останніх в дослідженнях кінетики перетворення оптично-активних речовин?

Лабораторна робота №12

Тема: Визначення константи швидкості реакції йодування ацетону.

Мета: Розглянути кінетичні закономірності протікання оборотних, паралельних та послідовних реакцій. Освоїти методику проведення кінетичних досліджень реакції йодування ацетону. На основі експериментальних даних визначити константу швидкості реакції ацетону з йодом за заданої температури.

Знати:

- основні поняття хімічної кінетики (визначення молекулярності та порядку реакцій, закон діючих мас);
- принцип незалежності в кінетиці реакцій складних типів;
- принцип лімітуючої стадії в кінетиці послідовних реакцій;
- основні формули для розрахунку констант швидкості реакцій простих та складних типів.

Вміти:

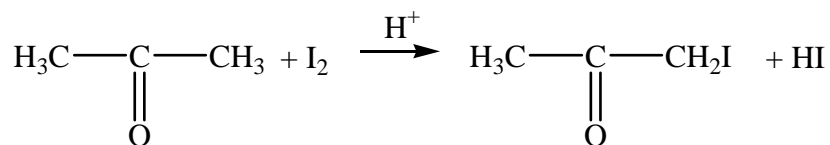
- приготувати вихідну реакційну суміш;
- провести правильний відбір та титриметричний аналіз проби реакційної суміші;
- розрахувати константу швидкості реакцій, вказавши її розмірність;
- провести статистичну обробку експериментальних результатів.

Самостійна робота на занятті

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Обговорення основних питань теми та складання алгоритму роботи.
3. Виконання лабораторної роботи.
4. Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
5. Формулювання висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

Теоретичні відомості

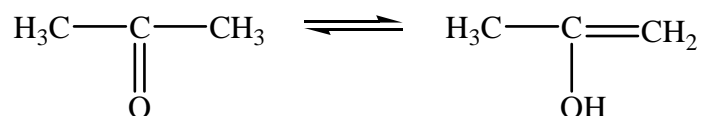
Взаємодія ацетону з йодом у водному розчині описується наступним рівнянням:



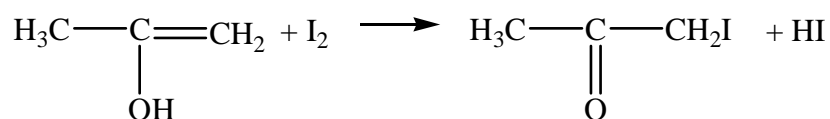
Процес є автокаталітичним, тобто прискорюється під впливом одного із продуктів реакції – йона гідрогену. В нейтральному розбавленому водному розчині реакція протікає дуже повільно, але каталітично прискорюється кислотами.

Йодування ацетону протікає у дві стадії:

1. Оборотня реакція енолізації ацетону:



2. Взаємодія йоду з енольною формою



Перша стадія протікає повільно, друга – швидко і практично до кінця. Тому швидкість процесу, в цілому, визначається швидкістю енолізації ацетону (лімітуючою стадією даної реакції), вона пропорційна концентрації йонів гідрогену, але не залежить від концентрації йоду, тобто, у відповідності з рівняннями:

$$-dC/d\tau = k (C_{\text{ац},0} - C_x) (C_{\text{H},0} + C_x) \quad (1)$$

$$k = \frac{1}{\tau(C_{\text{ац},0} + C_{\text{H},0})} \ln \frac{C_{\text{ац},0}(C_{\text{H},0} + C_x)}{C_{\text{H},0}(C_{\text{ац},0} - C_x)} \quad (2)$$

де $C_{\text{ац},0}$ – початкова концентрація ацетону;

$C_{\text{H},0}$ – початкова концентрація йонів гідрогену;

C_x – концентрація ацетону, який перетворився за час τ ;

τ – час від початку реакції до даного моменту аналізу.

Прилади та реактиви: 0,1 Н розчин йоду в 4%-ому розчині КJ, 1 Н розчин HCl, 0,1 Н розчин NaHCO₃, 0,01 Н розчин натрій тіосульфату, ацетон, крохмаль,

терези, секундомір, 2 мірні колби ємністю 250 мл, конічні колби для титрування, піпетки, бюретка.

Зміст роботи

Реакцію ведуть за кімнатної температури. Хід реакції контролюється за аналізом проб, які періодично відбираються від реакційної суміші.

У мірну колбу ємністю 250 мл наливають 25 мл 0,1 Н розчину йоду в 4%-ому розчині KI, додавають 25 мл 1 Н розчину HCl і доливають воду дещо нижче мітки (приблизно на 30-35 мл нижче) (**колба №1**). Таким самим способом готують контрольний розчин в іншій колбі (**колба №2**), але водою доводять до мітки.

В колбу №1 додають 1,5 г ацетону (наважку ацетону беруть на аналітичних терезах в закритому бюксі). У момент вливання ацетону в колбу включають секундомір. Після цього вміст колби швидко доводять до мітки додаванням води і добре перемішують.

Сухою піпеткою з колби №2 відбирають 25 мл проби. Відібрану пробу вливають в колбу для титрування, в якій попередньо налито 25 мл 0,1 Н розчину NaHCO₃. Вміст йоду визначають титруванням 0,01 Н розчином натрій тіосульфату в присутності крохмалю. За величиною об'єму розчину, витраченого на титрування проби, відібраної з колби №2 – V₀, визначають концентрацію йоду до початку реакції (τ=0).

Через 20 хв. з моменту вливання ацетону з колби №1 відбирають пробу об'ємом 25 мл, додають 25 мл 0,1 Н розчину NaHCO₃ і відтитровують розчином натрій тіосульфату в присутності крохмалю, визначаючи об'єм витраченого розчину – V_τ. Відбір проб і титрування повторюють через 15-20 хв. два рази.

Результати спостережень і вимірювань зводять в табл. 1.

Таблиця 1

Вивчення швидкості реакції йодування ацетону

τ, хв.	Об'єм Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	C _{ац,0} , моль/л	C _{Н,0} , моль/л	C _х , моль/л	k, л/(моль с)

Величина C_х визначається за рівнянням:

$$C_x = \frac{V_0 - V_\tau}{25} \cdot \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2} \quad (3)$$

де V_τ – об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в мл, витрачений на титрування проби, відібраної з колби №1 в момент часу τ ; V_0 – об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в мл, витрачений на титрування проби, відібраної з колби №2; $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – нормальність розчину натрій тіосульфату.

Використовуючи рівняння (2) та значення $C_{\text{ac},0}$, $C_{\text{H},0}$, C_x і τ розраховують константу швидкості k .

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Сформулюйте основний постулат хімічної кінетики, принцип незалежності протікання хімічних реакцій та принцип лімітуючої стадії.
2. Запишіть рівняння реакції ацетону з йодом. Поясніть механізм реакції та вкажіть лімітуючу стадію.
3. Що таке автокаталітична реакція? Вкажіть причину автокаталітичного протікання реакції ацетону з йодом.
4. Чому під час взаємодії ацетону з йодом у вибраних пропорціях швидкість реакції практично не залежить від концентрації йоду?
5. Який порядок реакції йодування ацетону? Яка розмірність константи швидкості цієї реакції?
6. Для чого під час проведення реакції ацетону з йодом у реакційну суміш додають хлоридну кислоту?

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Дайте визначення порядку та молекулярності хімічної реакції. Для яких реакцій вони співпадають?
2. Дайте визначення оборотної хімічної реакції, паралельних та послідовних реакцій.
3. Наведіть приклади оборотних, паралельних і послідовних реакцій.
4. Запишіть основні кінетичні рівняння для оборотної хімічної реакції, паралельних реакцій та послідовних реакцій.
5. Наведіть (схематично) часові залежності концентрації реагуючих речовин для оборотної, паралельних та послідовних реакцій.

6. На прикладі реакцій складних типів (паралельних і послідовних) проілюструйте принцип незалежності протікання хімічних реакцій.
7. На прикладі реакцій складних типів (паралельних і послідовних) проілюструйте принцип лімітуючої стадії.

Лабораторна робота №13

Тема: Експериментальні методи визначення порядку реакції. Визначення порядку реакції розкладу гідроген пероксиду.

Мета: Навчитись визначати порядок реакції за характером залежності швидкість – концентрація розчину та концентрація – час. Експериментально визначити порядок реакції розкладу гідроген пероксиду.

Знати:

- кінетичні закономірності перебігу реакцій простих та складних типів;
- експериментальні методи контролю за перебігом хімічних реакцій;
- графічні методи визначення порядку реакції (метод Вант-Гоффа);
- аналітичні методи розрахунку порядку реакції (метод підбору кінетичного рівняння, метод періоду напівреакції).

Вміти:

- провести дослідження кінетики реакції розкладу гідроген пероксиду волюмометричним методом;
- представити експериментальні дані у вигляді залежностей ступінь перетворення – час, швидкість реакції – час;
- за методом Вант-Гоффа графічно визначити порядок реакції розкладу гідроген пероксиду.

Самостійна робота на занятті

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Обговорення основних питань теми та складання алгоритму роботи.
3. Виконання лабораторної роботи.
4. Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
5. Формулювання висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

Теоретичні відомості

Для визначення загального порядку реакції необхідно спочатку встановити порядок реакції за кожною реагуючою речовиною. Для цього необхідно створити такі умови, щоб в процесі реакції змінювалася концентрація тільки даної речовини, тобто концентрації всіх інших учасників повинні бути настільки великими, щоб зміною їх в часі можна було нехтувати. Отже, значення цих концентрацій можна ввести в константу швидкості, тоді кінетичне рівняння реакції матиме вигляд:

$$v = kc^n, \quad (1)$$

де n – порядок реакції за даною речовиною.

Сума порядків реакції за кожною речовиною дає загальний порядок.

Метод Вант-Гоффа. Логарифмуючи рівняння (1):

$$\ln v = \ln k + n \ln c$$

одержують лінійне рівняння в координатах $\ln v - \ln c$, тангенс кута нахилу прямої дає значення порядку реакції n . Отже, визначаючи швидкість реакції за різних концентрацій реагуючої речовини, можна знайти порядок реакції.

Прилади та реактиви: термостат, термометр на 100°C , бюретка на 20 мл, з'єднувальні шланги, штатив з лапками, гідроген пероксид (~35%), піпетка на 5 мл, секундомір.

Зміст роботи

Для виконання даної роботи збирають установку, зображену на рис.1.

Експеримент проводять за температури $35-50^{\circ}\text{C}$. Для цього використовують термостат, підтримуючи в ньому вказану температуру води.

З'єднавши пробірку-реактор 1, у посудину 4 заливають необхідну кількість води, з таким розрахунком, щоб можна було виставити нульовий рівень, і об'єм води, у разі витіснення з бюретки 3, міг би поміститися у посудині 4. Приєднуючи пробірку-реактор, занурюють її у термостат і виставляють у бюретці 3 нульовий рівень. Після цього установку **перевіряють на герметичність**. Для цього опускають посудину 4 дещо нижче нульового рівня у бюретці 3 і якщо протягом 10 хв. положення нульового рівня не змінюється – установка герметична, можна розпочинати роботу.

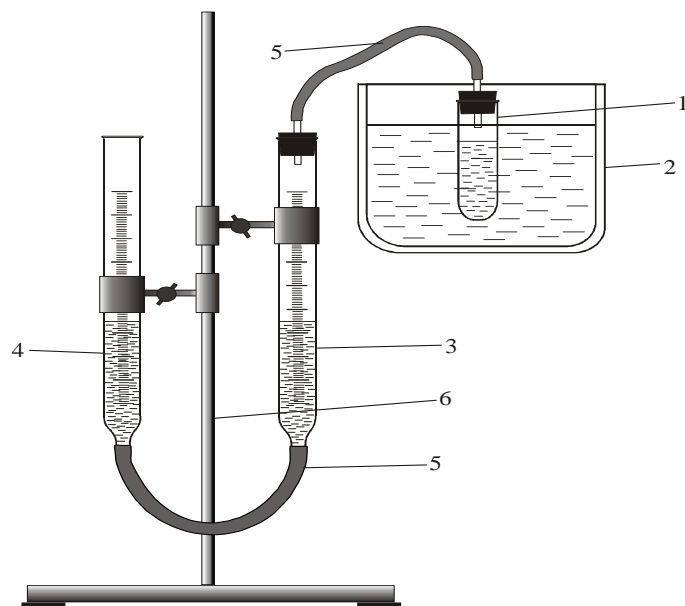


Рис.1. Установка для дослідження реакції розкладу гідроген пероксиду:

1 – пробірка-реактор; 2 – термостат; 3 – бюретка на 25 мл; 4 – посудина для урівнювання рівня рідини у бюретці 3; 5 – з'єднувальні трубки; 6 – штатив.

У пробірку-реактор 1 піпеткою вносять 1 мл гідроген пероксиду, щільно з'єднують з установкою і занурюють у термостат. Оскільки в момент занурення відразу спостерігається виділення кисню, його приймають за початок реакції і включають секундомір.

У процесі виділення кисню підтримують однаковий рівень у бюретці 3 та посудині 4, відмічаючи час протягом якого збільшується об'єм газу (V) (відмічають зміну об'єму через кожні 10 с). Момент завершення реакції характеризується встановленням постійного рівня у бюретці 3 (його положення не змінюється в часі щонайменше 10 хв.), який відповідає деякому значенню об'єму V_{∞} . З експериментальних даних розраховують ступінь перетворення речовини (α) та швидкість реакції (ν):

$$\alpha = \frac{V}{V_{\infty}}; \quad \nu = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\tau} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\tau_1 - \tau_2};$$

Експериментальні дані та розрахункові величини вносять у табл. 1. Розрахунок величини порядку реакції (n) проводять графічно, використовуючи диференційний метод Вант-Гоффа, для цього будують залежність $\ln \nu - \ln(1-\alpha)$. Дана залежність є лінійною, кутовий коефіцієнт якої рівний величині порядку реакції -

$\frac{\Delta \ln v}{\Delta \ln(1-\alpha)} = n$, а вільний член включає константу швидкості реакції ($\ln k$). Роблять

висновки щодо величини порядку реакції.

Таблиця 1

Результати дослідження кінетики розкладу гідроген пероксиду
за температури _____

№п/п	V,мл	α	v, c^{-1}	$\ln(1-\alpha)$	$\ln v$
1	0	0			
2			
3			
...			
...			
...			
∞	...	1			

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Чому у кінетичних дослідженнях іноді використовують величину ступеня перетворення?
2. Які методи можна використати для експериментального визначення порядку реакції розкладу гідроген пероксиду?
3. У чому переваги та недоліки диференціального методу Вант-Гоффа?
4. Який порядок реакції, якщо час напівперетворення не залежить від концентрації речовини?
5. Про що свідчить дробовий порядок реакції?
6. Поясніть суть експериментальних методів визначення порядку реакцій: методів підбору кінетичного рівняння та періоду напівперетворення.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Сформулюйте основний постулат хімічної кінетики. В чому полягає його формально кінетичний фактор?
2. Як визначити графічно швидкість хімічної реакції?
3. У чому полягає суть методу Вант-Гоффа для визначення порядку реакції?
4. У чому полягає метод підстановки для визначення порядку реакції?
5. Як визначити порядок реакції за методом напівперетворення?

- б. Яким чином для реакції $aA + bB \rightarrow C$ експериментально визначити порядок реакції за речовиною А?

Лабораторна робота №14

Тема: Вплив температури на швидкість хімічних реакцій. Енергія активації хімічної реакції. Визначення температурного коефіцієнту та енергії активації розкладу тіосульфатної кислоти.

Мета: Вивчити основні закономірності та причини впливу температури на швидкість хімічних реакцій. Визначити температурний коефіцієнт та енергію активації реакції розкладу тіосульфатної кислоти.

Знати:

- правило Вант–Гоффа, методи визначення температурного коефіцієнту реакції;
- рівняння Арреніуса, фізичний зміст енергії активації та передекспоненційного множника;
- методи розрахунку енергії активації;
- основні положення теорії зіткнень;
- розрахунок констант швидкості хімічних реакцій за енергією активації;

Вміти:

- за даними кінетичних досліджень визначити температурний коефіцієнт та енергію активації реакції.

Самостійна робота на занятті

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Обговорення основних питань теми та складання алгоритму роботи.
3. Виконання лабораторної роботи.
4. Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
5. Формулювання висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

Теоретичні відомості

Зі збільшенням температури швидкість хімічних реакцій зростає (зростає константа швидкості реакції). У більшості випадків за підвищення температури на 10° швидкість реакції зростає в 2-4 рази (**правило Вант-Гоффа**):

$$\gamma = \frac{v_{T+10}}{v_T} = 2-4, \quad (1)$$

де γ - температурний коефіцієнт швидкості реакції.

У разі збільшення температури від T_1 до T_2 ($T_2 - T_1 = 10n$, де $n=1,2,3\dots$) правило Вант-Гоффа можна представити наступним виразом:

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}. \quad (2)$$

Швидкість реакції в першому наближенні можна представити:

$$v_T = \frac{\Delta C}{\tau_T}, \quad v_{T+10} = \frac{\Delta C}{\tau_{T+10}}, \quad (3)$$

де ΔC – фіксована кількість речовини, що реагує (утворюється) протягом часу τ_T за температури T та протягом часу τ_{T+10} за температури $T+10$.

З урахуванням (3) величину температурного коефіцієнту можна представити:

$$\gamma = \frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{\tau_T}{\tau_{T+10}}, \quad (4)$$

а для інтервалу температур $T_1 \div T_2$ ($T_2 - T_1 = 10n$, де $n=1,2,3\dots$):

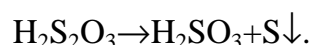
$$\frac{\tau_{T_1}}{\tau_{T_2}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}. \quad (5)$$

Використовуючи величину температурного коефіцієнту, експериментально визначеного в інтервалі температур $T_1 \div T_2$ можна обчислити величину енергії активації, яка є важливою кінетичною та термодинамічною характеристикою реакції:

$$E_a = \frac{RT(T+10)}{10} \ln \gamma, \quad (6)$$

де R – універсальна газова стала.

У даній лабораторній роботі досліджується вплив температури на протікання реакції розкладу тіосульфатної кислоти:



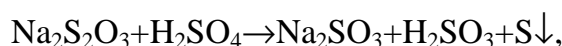
Згідно літературних даних, енергія активації цієї реакції становить **65,96 кДж/моль**, температурний коефіцієнт – **2,44**.

Прилади та реактиви: розчин натрій тіосульфату (124 г в 1 дм³ H₂O); сульфатна кислота (50 см³ (конц.) в 1 дм³ H₂O), 2 конічні колби, секундомір, термостат.

Зміст роботи

У колбу №1 наливають 10,0 мл розчину Na₂S₂O₃ і 5,0 мл води, в колбу №2 – 5,0 мл розчину H₂SO₄. Вміст двох колб зливають разом, включивши секундомір у момент помутніння розчину. Дослід виконують за кімнатної температури.

Після зливання розчинів у колбі з'являється біла каламуть, що вказує на протікання реакції.



при чому помутніння настає тим швидше, чим вища температура розчинів.

Готують нову серію проб, нагріваючи їх до температури на 10°C вище кімнатної і знову зливають розчини, включивши секундомір у момент помутніння розчину. Те ж саме виконують за температур на 20 і 30°C вище кімнатної.

Будують графік залежності часу помутніння від температури. Експериментальні дані заносять в табл. 1.

Таблиця 1

Результати досліджень впливу температури на швидкість розкладу тіосульфатної кислоти

Температура (t, °C)	Час помутніння (τ _T , с)	Температурний інтервал, °C	Температурний коефіцієнт, γ	Енергія активації (E _a , кДж/моль)
20				
30		20÷30		
40		30÷40		
50		40÷50		
Середнє значення енергії активації (E _a)				
Середнє значення температурного коефіцієнта (γ)				

Мета лабораторної роботи – визначити температурний коефіцієнт та енергію активації даної реакції та порівняти експериментальні дані з літературними.

Зауваження. Під час проведення цих дослідів важко відмітити момент появи осаду, оскільки розчин мутніє поступово, особливо після розбавлення. Полегшити завдання може смужка чорного паперу, приклеєна з протилежного боку колби. Відлік часу закінчують при помутнінні розчину.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Поясніть залежність швидкості реакції від температури для реакцій з термічним характером активації. Правило Вант–Гоффа.
2. Енергія активації та форми активації хімічних реакцій. Рівняння Арреніуса.
3. Покажіть взаємозв'язок рівняння Вант–Гоффа з рівнянням Арреніуса.
4. Сформулюйте основні положення теорії активних зіткнень. Розрахунок кінетичних констант на молекулярно–кінетичних даних. Поняття про стеричний множник, його природа.
5. Сформулюйте основні положення теорії активного комплексу.
6. Виведіть формулу для розрахунку температурного коефіцієнту за часом проходження реакції за двох температур.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Вкажіть фізичний зміст та способи вираження температурного коефіцієнту реакції.
2. Виведіть формулу для розрахунку температурного коефіцієнту швидкості реакції для довільного температурного інтервалу.
3. Запишіть рівняння Арреніуса. Введіть формулу для обчислення енергії активації реакції за відомими константами швидкості k_1 та k_2 за температур T_1 та T_2 відповідно.
4. Який фізичний зміст енергії активації, одиниці вимірювання? Що таке стеричний фактор?
5. За підвищення температури на 30°C швидкість реакції зростає у 9 раз. Обчисліть температурний коефіцієнт швидкості реакції і енергію активації (за 300 К)?
6. Константи швидкості деякої реакції за 25 та 60°C дорівнюють відповідно 1,4 та 9,9. Обчисліть константи швидкості цієї реакції за 20 та 75°C .
7. Період напівперетворення деякої речовини за реакцією першого порядку рівний 8,0 хв. за 40°C . Обчисліть період напівперетворення за 60°C , якщо енергія активації реакції дорівнює $62,76$ кДж/моль.

Лабораторна робота №15

Тема: Каталіз. Основні поняття і типи каталізу. Кінетика гомогенних та гетерогенних каталітичних реакцій. Дослідження впливу каталізатора на процес мутаротації глюкози.

Мета: Вивчити основні закономірності впливу каталізаторів на кінетику хімічних реакцій. Визначити каталітичний коефіцієнт впливу кислотного каталізатора на процес мутаротації глюкози.

Знати:

- основні поняття каталізу, класифікацію каталізаторів;
- позитивний та негативний каталіз, інгібітори,
- особливості гомогенного і гетерогенного каталізу.

Вміти:

- визначати концентрацію оптично активних речовин поляриметричним методом;
- розраховувати константу швидкості реакції за експериментальними даними;
- приводити приклади каталітичних реакцій;
- давати оцінку ефективності каталізатора.

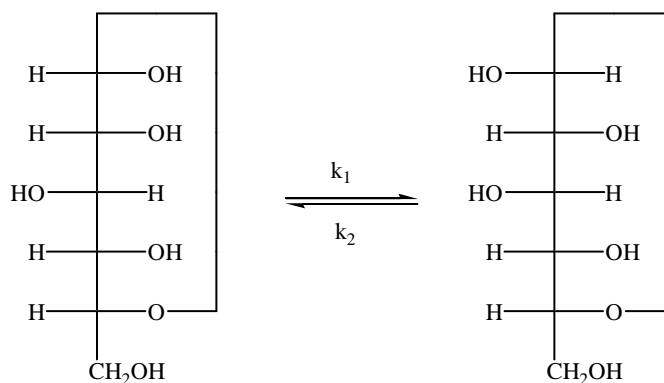
Самостійна робота на занятті

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Обговорення основних питань теми та складання алгоритму роботи.
3. Виконання лабораторної роботи.
4. Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
5. Формулювання висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

Теоретичні відомості

Для моносахаридів характерним є явище самовільної ізомеризації у водних розчинах – мутаротації. Наприклад, α -ізомер глюкози переходить в стереоізомер β -глюкозу, і навпаки. Цим пояснюється той факт, що у разі тривалого зберігання водних розчинів α - або β -глюкози, в них накопичується інший ізомер і поступово встановлюється рівновага між цими ізомерами.

На прикладі глюкози цей процес можна зобразити наступною схемою:



Оскільки α і β -ізомери глюкози – оптично-активні речовини, а величина їх питомого кута обертання значно відрізняється (за 20°C: α -D-глюкоза - +110,1°; β -D-глюкоза - +19,3°; рівноважна суміш - +52,5°), чутливим до протікання процесу мутаротації є метод поляриметрії.

Особливістю процесу мутаротації є те, що він значною мірою прискорюється як кислотами (HCl, H₂SO₄), так і основами (NaOH, NH₄OH).

Швидкість процесу мутаротації до моменту настання рівноваги дорівнює:

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_2)(x_\infty - x) = k(x_\infty - x) \quad (1)$$

де $k = k_1 + k_2$ – сумарна константа швидкості процесу; x_∞ – зміна концентрації ізомеру при переході від вихідного стану в рівноважний; x – кількість ізомеру, що перетворився; $(x_\infty - x)$ – концентрація непрореагованого ізомеру.

У інтегральній формі вираз (1) можна записати:

$$\ln\left(\frac{x_\infty}{x_\infty - x}\right) = (k_1 + k_2)\tau = k\tau \quad (2)$$

У стані рівноваги:

$$\left(\frac{x_\infty}{C_0 - x_\infty}\right) = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (3)$$

де C_0 – вихідна концентрація ізомеру; K - константа рівноваги.

Враховуючи, що величини кута обертання площини поляризації поляризованого світла, що пройшло крізь розчин пропорційна концентрація ізомеру, рівняння (2-3) можна записати в наступній формі:

$$\ln\left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}\right) = k\tau \quad (4)$$

$$\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\infty} = K \quad (5)$$

де α_0 – кут обертання вихідного розчину; α_∞ – кут обертання рівноважної суміші; α_t – кут обертання розчину в момент часу t .

Для процесу мутаротації, який протікає за участю каталізатора, за умови, що швидкість процесу пропорційна концентрації каталізатора, для константи швидкості K можна записати наступний вираз:

$$k^* = k + aC \quad (6)$$

де k – константа швидкості некаталітичної реакції; k^* – константа швидкості реакції за участю каталізатора; C – концентрація каталізатора; a – каталітичний коефіцієнт.

Каталітичний коефіцієнт в даному випадку показує, якою мірою зростає швидкість реакції при збільшенні концентрації каталізатора:

$$a = \frac{dk}{dC}.$$

Прилади та реактиви: α -D- глюкоза –10 г, технічні ваги, 2 мірних колби на 50мл, фільтрувальний папір, лійка, хімічний стакан на 100 мл, поляриметр з набором кювет, секундомір.

Зміст роботи

Безпосередньо перед початком досліду готують розчин α -D-глюкози. Для цього зважують 5 г глюкози на технічних вагах. Наважку переносять у мірну колбу ємністю 50 мл, розчиняють глюкозу в дистильованій воді і доводять розчин у колбі до мітки. Момент доведення розчину до мітки приймають за початок реакції і включають секундомір. Після цього швидко заповнюють одержаним розчином трубку поляриметра і визначають кут обертання площини поляризованого світла. Трубку з досліджуваним розчином залишають у поляриметрі. Через кожних 10 хв. повторно визначають значення кута обертання площини поляризації світла розчином глюкози. Проводять 6-7 вимірів.

Для прискорення мутаротації в розчин глюкози додають хлоридну кислоту. Наважку глюкози 5г переносять в мірну колбу на 50 мл, додають ___ мл хлоридної кислоти і доводять об'єм колби до мітки. Цей момент приймають за початок реакції, вмикаючи секундомір. Одержаним розчином швидко заповнюють кювету поляри-

метра і вимірюють кут обертання площини поляризації. Проводять 6-7 вимірювань з інтервалом в 10 хв.

Паралельно, з допомогою поляриметра визначають кут обертання площини поляризації світла **заздалегідь приготовлених (12 годин тому) розчинів глюкози (5г/50мл розчину) - з каталізатором та без нього**. Середнє значення обертання площини поляризації для цих розчинів відповідає α_{∞} .

Кут обертання площини поляризації світла вихідним розчином α -D-глюкози, тобто початку реакції ($\tau=0$), визначають екстраполяцією залежності $\alpha_{\tau}(\tau)$: $\alpha_{\tau} \rightarrow \alpha_0$ при $\tau \rightarrow 0$ (τ - час реакції).

Будують залежності $\alpha_{\tau}(\tau)$ для некаталітичного та каталітичного процесів мутаротації. Використовуючи рівняння (4), розраховують константи швидкості некаталітичної та каталітичної реакції. Обчислюють константу рівноваги реакції та каталітичний коефіцієнт. Роблять висновки про вплив даного каталізатора на швидкість реакції та константу рівноваги.

Результати досліджень та розрахунків записують в табл. 1.

Таблиця 1

Результати дослідження мутаротації глюкози

Некаталітична реакція			Каталітична реакція		
τ, c	$\alpha_{\tau}, ^{\circ}$	k, c^{-1}	τ, c	$\alpha_{\tau}, ^{\circ}$	k^*, c^{-1}
0			0		
.			.		
.			.		
.			.		
∞			∞		
$\bar{k} =$			$\bar{k}^* =$		$a =$
$K =$			$K =$		

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Дайте визначення основним поняттям каталізу: каталіз, типи каталізу та їх особливості, каталізатор, класифікація каталізаторів. Вкажіть характерні особливості каталізаторів та поясніть механізм їх дії.
2. Основні властивості каталізаторів. Механізм впливу на протікання хімічних реакцій, селективність (специфічність), вплив на хімічну рівновагу, промотори, спі-вкаталізатори та каталітичні отрути.

3. Приведіть приклади гомогенного каталізу. Поясніть механізм та кінетику гомогенного каталізу.
4. Приведіть приклади кислотно-основного каталізу.
5. Поясніть взаємозв'язок між ефективністю дії каталізатора та пониженням енергії активації реакції під дією каталізатора.
6. Чому ферменти відрізняються високою специфікою дії? Як їх застосовують у фармацевтичній практиці?
7. Приведіть приклади гетерогенного каталізу. Вкажіть роль поверхні каталізатора та стадії протікання гетерогенних каталітичних реакцій.
8. Що таке інгібітори? Механізм їх дії.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Які загальні характерні особливості мають каталізатори?
2. Як проявляється дія каталізатора рівноважні хімічні процеси? Як впливає каталізатор на хімічну рівновагу?
3. Поясніть механізм впливу каталізатора на перебіг хімічних реакцій.
4. Що таке селективність (специфічність) каталізатора. Приведіть приклади.
5. Чому невелика кількість отрути може повністю припинити гетерогенний каталітичний процес?
6. Що таке промотори та інгібітори? Приведіть приклади.
7. У чому суть ферментативного каталізу?
8. Приведіть приклади гомогенного та гетерогенного каталізу.

Лабораторна робота №16

Тема: Визначення кінетики розчинності саліцилової кислоти.

Мета роботи: Вивчити кінетику гетерогенних процесів на прикладі розчинення саліцилової кислоти.

Знати:

- основні поняття хімічної кінетики (визначення молекулярності та порядку реакцій, закон діючих мас);
- основні закони фотохімії;

- особливості кінетики гетерогенних процесів;
- основні формули для розрахунку констант швидкості реакцій простих та складних типів.

Вміти:

- приготувати вихідну реакційну суміш;
- провести правильний відбір та фотометричний аналіз проби реакційної суміші;
- розрахувати константу швидкості реакцій, вказавши її розмірність;
- провести статистичну обробку експериментальних результатів.

Самостійна робота на занятті

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Обговорення основних питань теми та складання алгоритму роботи.
3. Виконання лабораторної роботи.
4. Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
5. Формулювання висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

Теоретичні відомості

Фізико-хімічні процеси, в яких беруть участь речовини, що знаходяться в різних фазах системи, називаються гетерогенними. Особливість гетерогенних процесів полягає в тому, що акт хімічного перетворення речовини відбувається на поверхні розділу фаз системи. Особливий енергетичний стан поверхні атомів або молекул, їх геометричне розташування обумовлює специфічні кінетичні закономірності цих реакцій. Тому швидкість гетерогенних реакцій залежить від площі поверхні поділу фаз та її природи.

У гетерогенних каталітичних процесах виділяють п'ять стадій: дифузія реагуючих речовин до поверхні; адсорбція вихідних речовин реакції; хімічне перетворення на поверхні; десорбція продуктів реакції; дифузія продуктів реакції з поверхні в об'єм.

Швидкість гетерогенного процесу, в цілому, залежить від швидкості окремих стадій та їх співвідношення. У стаціонарних умовах лімітуюча стадія буде визначати швидкість і кінетичні закономірності всього процесу. Якщо лімітуючими є пер-

ша і п'ята стадії процесу, то швидкість цього процесу залежить від дифузії; тому кінетичні процеси такого типу називаються *дифузійними процесами*.

Процес дифузії протікає набагато повільніше, ніж процеси міжфазових переходів, і швидкість процесу розчинення в більшості випадків визначається швидкістю дифузії.

Розчинення є яскравим прикладом дифузійного процесу. Константу швидкості розчинення обчислюють за формулою:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_{\text{нас}}}{C_{\text{нас}} - C}, \quad (1)$$

де $C_{\text{нас}}$ – концентрація насиченого розчину саліцилової кислоти;

τ - час від початку дослідів, хв.

Щоб ця формула була справедлива, необхідно виконати такі умови: температура під час дослідів має залишатися сталою; об'єм розчину має залишатися сталим; площа поверхні кристалу, який розчиняється, не повинна помітно змінюватися за час дослідів; товщина дифузійного шару має залишатися також сталою.

Розчинена у воді саліцилова кислота здатна утворювати комплексні сполуки з йонами Fe^{3+} , які забарвлені у фіолетовий колір. Цю здатність використовують для визначення концентрації саліцилової кислоти у водних розчинах методом фотоелектроколориметрії. Інтенсивність фіолетового забарвлення (D) утвореного розчину буде прямо пропорційна концентрації саліцилової кислоти. Кінетичне рівняння для константи дифузії буде уявляти собою кінетичне рівняння реакції першого порядку у вигляді:

$$k_{\text{диф.}} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{D_{\text{нас.}}}{D_{\text{нас.}} - D} \quad (2)$$

де $D_{\text{нас.}}$ – оптична густина насиченого розчину саліцилової кислоти;

τ - час від початку дослідів, хв.

Коефіцієнт дифузії залежить від природи середовища і дифундуючої речовини, термодинамічних параметрів процесу, маси і розмірів молекул речовини, які беруть участь у процесі дифузії, а також від температури і в'язкості середовища.

Прилади та реактиви: саліцилова кислота, розчин залізоамонійних галунів, дистильована вода, хімічний стакан, скляна паличка, мірна колба, термометр, магнітна мішалка, фотоелектроколориметр, кювети, секундомір.

Зміст роботи

У стакан ємністю 400 мл наливають 200 мл дистильованої води і кладуть на кожух магнітної мішалки, яка призначена для перемішування і підігріву рідин. Після досягнення рідиною заданої температури в воду поміщають паличку з нагрітою саліциловою кислотою і включають секундомір. Швидкість перемішування вибирають таку, за якої не було б розбризкування розчину. Через 5 хв. після занурення палички у воду, в мірну колбу на 100 мл відбирають 2 мл розчину саліцилової кислоти, додають до нього 1 мл розчину залізоамонійних галунів, доливають до мітки дистильованою водою і перемішують. Визначають оптичну густину D утвореного в мірній колбі розчину. Визначення оптичної густини проводять у фотоколориметрі (порядок роботи на приладі описаний на робочому місці).

Через 10 хв. після відбору першої проби відбирають другу в кількості 2 мл. Проробивши ті ж операції, що і з першою пробю визначають оптичну густину. Через 10 хв. після взяття другої проби відбирають третю. Потім час між взяттям проб збільшують: 4 пробу беруть через 15 хв., 5 пробу – через 20 хв., 6 пробу – через 25 хв. Роботу продовжують до того часу, доки оптична густина для даного об'єму взятої проби не буде залишатися сталою. Отримане стале значення приймають за $D_{\text{нас}}$.

Результати експерименту заносять до табл. 1.

Таблиця 1

Дослідження кінетики розчинності саліцилової кислоти за температури ____°C

№ досліду	Час від початку досліду τ , хв.	Оптична густина, D	Константа швидкості $k_{\text{диф}}$, хв.

За знайденими значеннями оптичної густини будують графік в координатах $D - \tau$, з якого визначають числове значення $D_{\text{нас}}$. Значення константи швидкості обчислюють за рівнянням (2).

Середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді потрібно вирахувати за співвідношенням (3):

$$k = \frac{\sum_{i=1}^n k_i}{N} \quad (3)$$

де k_i - значення константи швидкості в досліді;

N - число всіх дослідів, для яких вираховували константу.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Сформулюйте основний постулат хімічної кінетики.
2. Які методи можна використати для експериментального визначення порядку хімічної реакції ?
3. Поясніть особливості кінетики хімічної взаємодії у гетерогенних системах.
4. Що таке дифузійна область реакції?
5. Що таке кінетична область реакції?
6. За яких умов процес проходить у перехідній області!

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Чим відрізняється кінетика гомогенних та гетерогенних хімічних реакцій?
2. Охарактеризуйте основні стадії гетерогенного хімічного процесу?
3. Як впливає температура на швидкість хімічної реакції (правило Вант-Гоффа)?
4. Поясніть залежність швидкості дифузії від температури.
5. Охарактеризуйте температурну залежність константи швидкості гетерогенної хімічної реакції?
6. Які стадії визначають загальну швидкість гетерогенної реакції при низьких і високих температурах?
7. Як визначити лімітуючу стадію гетерогенної хімічної реакції?

Лабораторна робота № 21

Тема: Гомогенний каталіз. Дослідження кінетики реакції окиснення йодидної кислоти гідроген пероксидом.

Мета: Вивчити основні закономірності впливу каталізаторів на кінетику хімічних реакцій. Визначити константу швидкості реакції окиснення йодидної кислоти гідро-

ген пероксидом в присутності амоній молібдату.

Знати:

- основні поняття каталізу, класифікацію каталізаторів;
- позитивний та негативний каталіз, інгібітори,
- особливості гомогенного та гетерогенного каталізу.

Вміти:

- приготувати вихідну реакційну суміш;
- провести правильний аналіз реакційної суміші;
- розраховувати константу швидкості реакції за експериментальними даними;
- приводити приклади каталітичних реакцій;
- давати оцінку ефективності каталізатора.

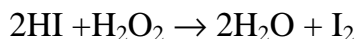
Самостійна робота на занятті

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Обговорення основних питань теми та складання алгоритму роботи.
3. Виконання лабораторної роботи.
4. Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
5. Формулювання висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

Теоретичні відомості

Реакція окиснення йодидної кислоти у присутності амоній молібдату є прикладом гомогенного каталітичного процесу. Невелика кількість каталізатора може значно збільшити швидкість хімічної реакції, внаслідок зниження енергії активації.

Для прискорення реакції окиснення йодидної кислоти гідроген пероксидом:



достатньо ввести у реакційну суміш 5-7 крапель розчину амоній молібдату з молярною концентрацією еквіваленту 1 моль/л.

Йодидна кислота утворюється у результаті взаємодії калій йодиду з сульфатною кислотою. Вміст вільного йоду, що утворюється у результаті окиснення HI гідроген пероксидом визначають титриметрично найтрій тіосульфатом. Хімізм процесів:





Витрати H_2O_2 визначають за еквівалентною кількістю виділеного йоду. Реакції (а) і (в) протікають майже миттєво, тому швидкість усього процесу буде визначатися швидкістю найповільнішої (лімітуючої) стадії (б). Оскільки натрій йодид у процесі титрування йоду натрій тіосульфатом регенерується, то концентрації NaI і HI є практично незмінними, а тому швидкість (в) реакції визначається тільки концентрацією гідроген пероксиду.

Тому процес окиснення йодидної кислоти гідроген пероксидом описується кінетичним рівнянням реакцій першого порядку.

Прилади та реактиви: секундомір, колба на 200 мл, колба на 50 мл, бюретка, термостат, магнітна мішалка, розчин KI (0,4% мас.), розчин сульфатної кислоти (1 моль/л), крохмаль, розчин гідроген пероксиду (0,025 моль/л), розчин натрій тіосульфату (0,025 моль/л), розчин амоній молібдату.

Зміст роботи

У колбу ємністю 200 мл наливають 100 мл розчину KI і 2,5 мл сульфатної кислоти. У другу колбу наливають 7,5 мл H_2O_2 . Обидві колби поміщають у термостат за температури _____.

Бюретку заповнюють титрованим розчином натрій тіосульфату з молярною концентрацією 0,025 моль/л. Через 10 хв., коли розчини будуть мати однакову температуру, їх зливають разом, додають 1 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і 5 крапель розчину крохмалю. Вміст колби перемішують, включають секундомір і фіксують час появи синього забарвлення розчину (τ_0). Додають ще 1 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, розчин перемішують і знову фіксують час появи синього забарвлення (τ_1). Операцію додавання розчину натрій тіосульфату повторюють 5-6 раз. Після цього до реакційної маси додають 5-6 крапель розчину амоній молібдату для швидкого доведення реакції до кінця. Йод, що виділяється, відтитровують розчином натрій тіосульфату до повного знебарвлення. Загальний об'єм витраченого натрій тіосульфату еквівалентний взятому об'єму гідроген пероксиду.

Результати експерименту заносять до табл. 1.

Константу швидкості реакції обчислюють за рівнянням:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_{\text{H}_2\text{O}_2} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2} - (V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} - x)} \quad (1)$$

Таблиця 1

Дослідження кінетики реакції окиснення йодидної кислоти гідроген пероксидом

№ вимірювання	Час від початку досліджу τ, с	Об'єм доданого розчину Na ₂ S ₂ O ₃ x, мл	$\frac{V_{\text{H}_2\text{O}_2} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2} - (V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} - x)}$	k

Розраховують середнє значення константи швидкості і порівнюють швидкість реакції до додавання каталізатора і після.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Дайте визначення основним поняттям каталізу: каталіз, типи каталізу та їх особливості, каталізатор, класифікація каталізаторів. Вкажіть характерні особливості каталізаторів та поясніть механізм їх дії.
2. Основні властивості каталізаторів. Механізм впливу на протікання хімічних реакцій, селективність (специфічність), вплив на хімічну рівновагу, промотори, співкаталізатори та каталітичні отрути.
3. Приведіть приклади гомогенного каталізу. Поясніть механізм та кінетику гомогенного каталізу.
4. Приведіть приклади кислотно-основного каталізу.
5. Поясніть взаємозв'язок між ефективністю дії каталізатора та пониженням енергії активації реакції під дією каталізатора.
6. Чому ферменти відрізняються високою специфікою дії? Як їх застосовують у фармацевтичній практиці?
7. Приведіть приклади гетерогенного каталізу. Вкажіть роль поверхні каталізатора та стадії протікання гетерогенних каталітичних реакцій.
8. Що таке інгібітори? Механізм їх дії.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Які загальні характерні особливості мають каталізатори?
2. Як проявляється дія каталізатора рівноважні хімічні процеси? Як впливає каталі-

затор на хімічну рівновагу?

3. Поясніть механізм впливу каталізатора на перебіг хімічних реакцій.
4. Що таке селективність (специфічність) каталізатора. Приведіть приклади.
5. Чому невелика кількість отрути може повністю припинити гетерогенний каталітичний процес?
6. Що таке промотори та інгібітори? Приведіть приклади.
7. У чому суть ферментативного каталізу?
8. Приведіть приклади гомогенного та гетерогенного каталізу.

ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Що називають істинною та середньою швидкістю хімічної реакції? Які фактори впливають на швидкість реакції?
2. Сформулюйте закон діючих мас. Наведіть приклад.
3. Яке рівняння називають кінетичним рівнянням реакції? Що розуміють під порядком реакції? Якого порядку можуть бути реакції?
4. Які фактори впливають на порядок реакції? Як можна зменшити порядок реакції? Що таке псевдопорядок?
5. Що називають константою швидкості реакції? Який її фізичний зміст та розмірність? Від яких факторів вона залежить?
6. Що називають молекулярністю? Якою вона може бути? В яких випадках молекулярність та порядок реакції збігаються?
7. Покажіть, як швидкість реакції залежить від концентрації реагентів речовин у реакціях різних порядків?
8. Як експериментально визначається істинна швидкість реакції в заданий момент часу ?
9. Виведіть рівняння для константи швидкості реакцій нульового порядку і покажіть графічно, як буде залежати концентрація продукту реакції від часу. Наведіть приклад реакції нульового порядку.
10. Для реакції першого порядку виведіть рівняння для константи швидкості та накресліть кінетичну криву.
11. Для реакцій другого порядку виведіть рівняння для константи швидкості та накресліть кінетичну криву.
12. Який вигляд має рівняння для розрахунку константи швидкості реакції третього порядку? Яка розмірність константи швидкості такої реакції?
13. Що називають часом напівперетворення? Як він пов'язаний із початковою концентрацією речовини у реакціях різних порядків?
14. Які експериментальні дані необхідні для визначення порядку реакції? У чому полягає метод підстановок?
15. Що являє собою графічний метод визначення порядку реакції?
16. Як визначити порядок реакції за часом напівперетворення?
17. Для чого використовують метод ізоляції або надлишку реагенту?

18. У чому полягає метод Вант-Гоффа визначення порядку реакції?
19. Як експериментально визначається константа швидкості?
20. Опишіть методи, за допомогою яких визначають дробовий порядок реакції.
21. Які реакції називають послідовними?
22. Які реакції називають оборотними? Як швидкість оборотної реакції пов'язана зі швидкостями прямої та зворотної реакцій?
23. Які реакції називають спряженими? Наведіть приклад.
24. Сформулюйте правило Вант-Гоффа. Що називають температурним коефіцієнтом швидкості реакції? Як він залежить від температури?
25. Наведіть диференціальне та інтегральне рівняння Арреніуса. Що таке енергія активації?
26. Поясніть, як за допомогою рівняння Арреніуса можна визначити енергію активації реакції. Які експериментальні дані необхідні для цього?
27. Сформулюйте основні положення теорії активних зіткнень молекул. Що розуміють під стеричним фактором?
28. Сформулюйте основні положення теорії перехідного стану. Що називають активованим комплексом?
29. Які реакції називають ланцюговими? З яких стадій вони складаються?
30. Поясніть, як впливають температура та тиск на швидкість ланцюгової реакції.
31. Які реакції називають фотохімічними? У чому полягає первинний та вторинний фотохімічні процеси? Наведіть приклади фотохімічних реакцій.
32. Сформулюйте закони фотохімії. Що таке квантовий вихід? Яких значень він може набувати?
33. Які процеси називають радіаційно-хімічними? З яких стадій вони складаються? Чим вони відрізняються від фотохімічних реакцій? Наведіть приклади.
34. Які процеси називаються гетерогенними? З яких стадій складаються гетерогенні хімічні реакції?
35. Що називається дифузією? Наведіть перший закон Фіка. Що називається коефіцієнтом дифузії? Від яких факторів він залежить? Яка його розмірність?
36. Опишіть кінетику процесу розчинення твердої речовини в рідині. Як можна прискорити цей процес?
37. Як можна встановити природу лімітуючої стадії у випадку гетерогеного хіміч-

ного процесу?

38. Що таке каталіз і каталізатори? Які типи каталізаторів ви знаєте?
39. Поясніть, як присутність каталізатора впливає на константу рівної реакції; на швидкості прямого та зворотного процесів; на енергію активації.
40. Який каталіз називають гомогенним? Наведіть приклади.
41. Який каталіз називається гетерогенним? З яких стадій він складається?
42. Від яких факторів залежить активність каталізатора в гетерогенному каталізі?
43. Що таке автокаталітична реакція?

ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ТА ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Балезин С.А. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Просвещение, 1972. – 275 с.
2. Білий О.В., Біла Л.М. Фізична і колоїдна хімія. - К.: Вища школа, 1981.-128 с.
3. Глазов В.М. Основы физической химии. - М.: Высшая школа, 1981. - 456 с.
4. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія. – Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496с.: іл. (93 рис.). – Табл. 26. – Бібліогр.: с. 486 (18 назв). – Предмет. покажчик: с. 477-485. – Додаток: с. 473-476 (5 табл.). – ISBN 978-966-382-056-9.
5. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Физическая химия. – М.: Издательство Московского университета, 1986. – 263 с.
6. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1990.
7. Кабачний В.І., Осіпенко Л.К., Грицан Л.Д. та ін. Фізична та колоїдна хімія. – Харків: Прапор, 1999. – 368 с.
8. Каданер Л.І. Фізична і колоїдна хімія. – К.:Вища школа, 1983. – 287 с.
9. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – 776 с.
10. Киселева Е.В., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии.- М.: Высшая школа, 1970. – 456 с.
11. Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. – К.: Центр учбової літератури, 2008. – 496 с.
12. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М.Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
13. Курс физической химии: В 2 т./ Под ред. Я. Й. Герасимова. – М.: Химия, 1964-66. - Т. 1 – 624с.; Т. 2 – 656с.
14. Лебідь В.І. Фізична хімія: Підручник. – Харків: Фоліо, 2005. – 480с.: іл. (125 рис.). – Табл. 18. – Контрол. запит.: після гл. – Предмет. покаж.: с. 470-477. – Бібліогр.: с. 478 (21 назва). – ISBN 966-03-2751-Х.
15. Маршев П.М. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1967. – 151 с.
16. Мороз А.С., Ковальова А.Г. Фізична та колоїдна хімія. – Львів: Світ, 1994. – 270 с.

17. Николаев Л.А., Тулупов В.А. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1967. – 523 с.
18. Практикум по физической химии. /Под ред. В.В. Буданова. – М.: Химия, 1986. – 352с.
19. Практикум по физической химии/ Под редакцией С.В. Горбачева – М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.
20. Практикум по физической химии./ Под ред. С.В.Горбачева. - М.: Химия, 1982. – 400с.
21. Практикум по физической химии./Под ред. И.В. Кудряшова. – М.: ВШ, 1986. – 495 с.
22. Практические работы по физической химии/ Под редакцией К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1967. – 346 с.
23. Практические работы по физической химии./ Под ред. К.В. Мищенко. – Л.: Химия, 1982. – 400 с.
24. Стромберг А.Т., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 496 с.
25. Физическая химия в вопросах и ответах. Кинетика. Электрохимия./ Под ред. К.В. Гопчиевой. – М.: Изд-во Москв. ун-та, 1981. – 264 с.
26. Физическая химия. /Под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
27. Цветкова Л.Б. Фізична хімія: теорії і задачі: Навч. посібник. – Львів: «Магнолія 2006», 2008. – 415 с.
28. Чумак В.Л., Иванов С.В. Фізична хімія: Підручник. – К.: Книжкове вид-во НАУ, 2007. – 648 с. – ISBN 978-966-598-403-0.
29. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980. I том – 580 с., II том – 584 с.

УДК 544 (075.8)

Мідак Л.Я. Методичні вказівки та інструкції до виконання лабораторних робіт з курсу «Фізична хімія». «Хімічна кінетика та каталіз». – Івано-Франківськ: пп Голіней О.М., 2013. – 115 с.

Літературний редактор і коректура – Лілія Мідак
Комп'ютерна верстка – Леся Зорійчук, Іван Кравець

Здано до набору 11.05.2012 р. Підп. до друку 30.01.2013 р.
Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Гарнітура «Times New Roman». Ум. друк. арк. 6,85.
Тираж 30 прим.

Підприємець Голіней О.М.
76008, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 128
Тел. 0342 58 04 32