

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА

О. В. Перлова, Л. М. Солдаткіна

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Хімічна кінетика

*Методичні вказівки до лабораторного
практикуму*

ОДЕСА
ОНУ
2021

УДК 544.4 (075.8)

П26

Рецензенти:

В. В. Менчук – кандидат хімічних наук, доцент, професор кафедри фізичної та колоїдної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова;

М. В. Хитрич – кандидат хімічних наук, доцент кафедри прикладної хімії та хімічної освіти ОНУ імені І. І. Мечникова.

Рекомендовано вченою радою
факультету хімії та фармацевції ОНУ імені І. І. Мечникова.

Протокол № 8 від 24.02.2021 р.

Перлова О.В.

П26 Фізична хімія. Хімічна кінетика : методичні вказівки до лабораторного практикуму / О. В. Перлова, Л. М. Солдаткіна. – Одеса: Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2021. – 32 с.

Методичні вказівки до лабораторного практикуму містять три лабораторні роботи з теми «Хімічна кінетика» і підготовлені відповідно до програми навчальної дисципліни «Фізична хімія» в класичних університетах. Наявність у лабораторних роботах теоретичних відомостей, експериментальної частини і контрольних питань дає змогу студентам засвоїти, закріпити і проконтролювати набуті знання в процесі засвоєння теми «Хімічна кінетика».

Методичні вказівки призначені для студентів ЗВО денної та заочної форми навчання, які навчаються за спеціальностями 102 «Хімія» та 014 «Середня освіта (Хімія)».

УДК 544.4 (075.8)

© Перлова О. В., Солдаткіна Л. М., 2021

© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2021

ЗМІСТ

Передмова	4
1. Заходи безпеки під час виконання лабораторного практикуму	5
2. Обробка результатів експерименту	7
2.1. <i>Правила округлення</i>	7
2.2. <i>Графічне зображення експериментальних даних</i>	8
2.3. <i>Структура звіту</i>	9
3. Лабораторні роботи	10
3.1. <i>Вивчення кінетики окиснення йодид-іонів гідроген пероксидом</i>	10
3.2. <i>Кінетика гідролізу етилетаноату в кислому середовищі</i>	16
3.3. <i>Кінетика гідролізу етилетаноату в лужному середовищі</i>	23
Список літератури	31

ПЕРЕДМОВА

Фізична хімія – це наука, яка вивчає взаємозв'язок між хімічними та фізичними явищами, дозволяє передбачати перебіг хімічних процесів для забезпечення найбільш швидкого і повного проведення реакції.

Шляхом експериментальних досліджень фізична хімія збагачується новими фактами, на основі яких здійснюються узагальнення, розробляються теорії. З іншого боку, висновки з теоретичних положень потребують експериментального підтвердження.

Працюючи у фізико-хімічній лабораторії, студент знайомиться з методами та прийомами, дотримання яких дозволяє правильно поставити дослід і отримати реальні відомості про речовину, дозволяє накопичити досвід, який у подальшій самостійній діяльності хіміка дасть змогу студентові вирішувати наукові, педагогічні та виробничі задачі, підвищує зацікавленість до досліджень, поглиблює та закріплює практичні навички.

Опису лабораторних робіт передують короткі теоретичні пояснення, які дозволяють зрозуміти зміст роботи та її призначення. Виконуючи експериментальні дослідження в лабораторії, студенти знайомляться з принципом дії приладів, отримують практичні навички проведення розрахунків з обробки експериментальних даних, вчаться прийомам безпечної роботи з речовинами та обладнанням у фізико-хімічній лабораторії.

Методичні вказівки містять опис трьох лабораторних робіт, які виконуються студентами, що навчаються за спеціальностями 102 «Хімія», 014 «Середня освіта (Хімія)». Роботи виконуються в межах лабораторного практикуму, який відповідає програмі розділу «Хімічна кінетика».

1. ЗАХОДИ БЕЗПЕКИ ПІД ЧАС ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ

Виконання студентами лабораторних робіт з фізичної хімії розраховано на опанування та закріплення навичок експериментальної роботи. Студенти виконують лабораторні роботи в хімічній лабораторії тільки в присутності викладача або лаборанта, суворо дотримуючись правил техніки безпеки.

До виконання лабораторної роботи допускається студент, який:

- ознайомився з правилами техніки безпеки при роботі в хімічній лабораторії та пройшов інструктаж з техніки безпеки;
- усвідомив мету і задачі роботи, методику експерименту, ознайомився з інструкціями щодо роботи приладів та властивостей хімічних реактивів, які застосовуються у роботі.

Перед початком роботи викладач перевіряє готовність студента до виконання лабораторної роботи, проводячи співбесіду, і приймає рішення про можливість допуску студента до виконання експериментальної частини лабораторної роботи.

Під час виконання лабораторної роботи на робочому місці не має бути нічого зайвого. При виконанні експериментальної частини лабораторної роботи студенти мають:

- суворо дотримуватися порядку роботи і послідовності операцій проведення дослідів;
- уважно спостерігати за експериментом, зазначати та фіксувати кожну його особливість;
- використовувати хімічні реактиви, які необхідні для виконання даної лабораторної роботи;
- після закінчення експерименту виключити електричні прилади та вимити посуд.

Запам'ятайте!

1. Студенти в лабораторії виконують експериментальні роботи в спеціальних халатах (спецодязі); забороняється працювати у

верхньому одязі та головних уборах. Якщо не прати спецодяг вчасно, він може стати причиною отруєння.

2. При нещасних випадках потрібно негайно повідомити викладача або лаборанта.

3. Студенти зобов'язані підтримувати в лабораторії чистоту і порядок. Прийом їжі в лабораторії забороняється.

4. Роботи зі шкідливими хімічними речовинами потрібно виконувати під тягою при ввімкненій витяжній системі.

5. Забороняється виливати в раковину відпрацьовані концентровані кислоти і луги, органічні розчинники; для цього варто застосовувати спеціальні ємності.

6. У випадку загоряння одягу на людині слід гасити полум'я обгортанням у ковдру. Ні в якому разі не бігти!

7. При заpalенні бензину, спирту, ефіру необхідно накрити полум'я азбестовим полотном чи засипати піском.

8. У випадку порізу склом треба переконатися, що в ранці немає осколків, і ватою, змоченою етиловим спиртом, видалити кров, змазати йодом і забинтувати.

9. *При термічних опіках* (від вогню, пари, гарячих предметів чи електричної дуги) накласти пов'язку (марля, бинт), змочену розчином із масовою часткою харчової соди 2 %. Не можна змазувати опік вазеліном чи жиром.

10. *При опіках кислотами* насухо промокнути, не втираючи, опік чистим рушником, промити великою кількістю холодної води, а потім розчином із масовою часткою харчової соди 2 %.

11. *При опіках лугами* – обмити уражену ділянку водою і нейтралізувати розчином із масовою часткою оцтової кислоти 2 %.

12. При раптовому знеструмленні лабораторії потрібно виключити всі електричні прилади.

13. *При ураженні електричним струмом* потрібно вимкнути джерело струму та відсунути потерпілого від проводів електричного струму, застосовуючи предмети, які не проводять електричний струм.

Потерпілому робити штучне дихання і викликати швидку допомогу.

14. Неуважна та неохайна робота зі ртуттю або приладами, які містять ртуть, може призвести до її пролиття на столі або підлозі та диспергування у вигляді крапель. У цьому випадку ртуть збирають за допомогою амальгованої платівки в ємність з водою, після чого обробляють забруднене місце 20 % розчином феррум(III) хлориду.

2. ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. ПРАВИЛА ОКРУГЛЕННЯ

Результати розрахунків, як і експериментальні дані, подають певною кількістю значущих цифр. Усі експериментальні величини підставляють у розрахункову формулу, а кінцевий результат визначають з максимально можливою точністю.

Основні правила математичних операцій

1) *При додаванні та відніманні наближених чисел* потрібно залишати в отриманому результаті стільки десяткових знаків, скільки їх у числі з найменшою кількістю десяткових знаків. Так, суму чисел $30,1+1+0,66 = 31,76$ потрібно округлити до 32.

2) *При множенні та діленні наближених чисел* залишають у результаті стільки десяткових знаків, скільки їх у числі з найменшою кількістю значущих цифр. Наприклад, добуток чисел $3,21 \cdot 1,6 = 5,136$ потрібно округлити до 5,1.

3) *При піднесенні числа до степені* залишають у результаті стільки значущих цифр, скільки їх має це число. Наприклад: $2,3^2 \approx 5,3$.

4) *При визначенні кореня з числа* залишають у результаті стільки значущих цифр, скільки їх має число під коренем. Приклад: $\sqrt{222,2} \approx 14,9$.

5) *В усіх проміжних результатах* потрібно зберігати на одну значущу цифру більше, ніж рекомендують попередні правила, а в

кінцевому результати цю «резервну» цифру після округлення відкидають.

2.2. ГРАФІЧНЕ ЗОБРАЖЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

На осі абсцис відкладають значення незалежної змінної, а на осі ординат – значення функції цієї змінної. В кінці кожної осі вказують умовне позначення величин та їх розмірності. Якщо величини виражаються багаторозрядними цифрами, їх записують через множник 10^n , який ставлять поруч з умовним позначенням величини. Наприклад: $C \cdot 10^3$, %.

На осях координат ставлять 4-5 позначок масштабу виступами всередину. Не рекомендується набір рисунків, що містять однотипні криві, їх треба об'єднувати.

Усі рисунки мають бути підписані. Підпис розміщують під рисунком і він зазвичай має чотири основних елементи:

- найменування графічного сюжету, що позначається скороченим словом **Рис.**;
- порядковий номер арабськими цифрами (якщо рисунок в роботі один, він не нумерується);
- стислий тематичний заголовок ілюстрації;
- експлікацію (деталі сюжету позначені цифрами) або легенду.

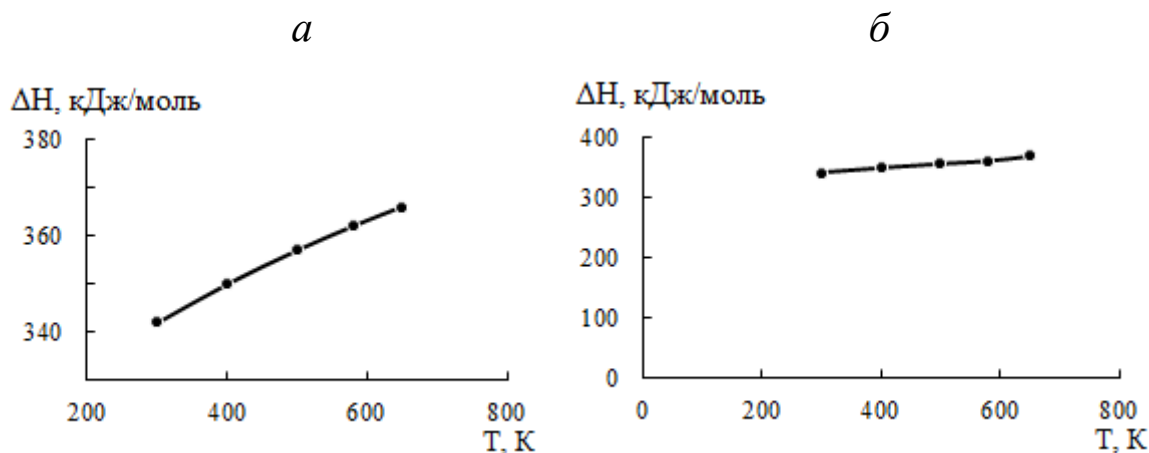


Рис. 2.2.1. Правильний (а) і неправильний (б) масштаб

2.3. СТРУКТУРА ЗВІТУ

При підготовці до лабораторного практикуму кожен студент оформляє звіт з лабораторної роботи, який слугує засобом розвитку навичок щодо глибокого осмислення експериментальних завдань і вміння висловлювати свої думки і судження науковою мовою.

Звіт надається студентом викладачеві у вигляді протоколу лабораторної роботи і повинен містити наступні елементи:

1. Назва роботи.
2. Мета роботи.
3. Завдання роботи.
4. Стислий виклад теоретичних положень, на яких базується дана робота.
5. Стислий опис методики роботи (порядок проведення експерименту, умови проведення експерименту).
6. Результати експерименту у вигляді таблиць, до яких заносяться всі отримані експериментальні дані.
7. Формули для розрахунків і безпосередньо самі розрахунки. При необхідності результати розрахунків заносяться в таблиці.
8. У разі необхідності графічної інтерпретації отриманих результатів до протоколу додаються рисунки, побудовані на комп'ютері або виконані олівцем на міліметровому папері в оптимальному масштабі
9. Оцінка отриманих результатів на достовірність.
10. Висновок по роботі щодо отриманих результатів у відповідності з метою роботи. Якщо виявлені відхилення від теоретичних закономірностей, вказується їх передбачувана причина.

3. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

3.1. ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ОКИСНЕННЯ ЙОДИД-ЙОНІВ ГІДРОГЕН ПЕРОКСИДОМ

Мета роботи: дослідити кінетику реакції окиснення йодид-йонів гідроген пероксидом методом внутрішнього титрування.

Задачі роботи:

1. Ознайомитися з методом внутрішнього титрування для дослідження кінетики реакції окиснення йодид-йонів гідроген пероксидом.
2. Розрахувати константу швидкості реакції псевдопершого порядку аналітичним та графічним методом.
3. Розрахувати порядок реакції за йодид-йонами.
4. Розрахувати істинну константу швидкості реакції.

Реактиви. 0,05 М водний розчин гідроген пероксиду. 0,1 М водний розчин NaI (або KI). 1 М розчин H₂SO₄. 0,025 М розчин Na₂S₂O₃. 1 % водний розчин крохмалю. Насичений розчин амоній молібдату. Дистильована вода.

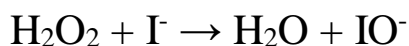
Обладнання. Конічна колба об'ємом 100-200 см³. Хімічна склянка об'ємом 250 см³. Циліндр об'ємом 50 см³ (2 шт.). Бюретка об'ємом 25 см³. Градуйована піпетка об'ємом 5 см³ (3 шт.). Скляна або пластикова лійка. Гумова груша. Секундомір.

Теоретичний зміст

В кислому середовищі хімічна реакція, що вивчається, у водному розчині протікає за рівнянням:

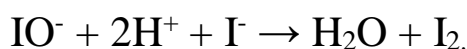


Механізм реакції включає декілька стадій, перша з яких:



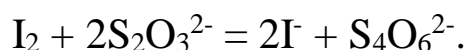
є лімітуючою.

За нею перебігає друга стадія, яка об'єднує декілька швидких реакцій:



Кінетичне дослідження реакції проводиться шляхом хімічного аналізу молекулярного йоду, що утворився. Титрування надлишком розчину натрій тіосульфату здійснюється всередині реакційної ємності, тобто *методом внутрішнього титрування*. В точці еквівалентності розчин набуває блакитного забарвлення через утворення сполуки йоду з крохмалем. Блакитне забарвлення виникає раптово й одразу, через суворо визначений проміжок часу. Серія таких реакцій відома під назвою «хімічний» або «йодний» годинник.

Йод, що утворився, практично одразу реагує з тіосульфатом:



Концентрація вільного йоду дуже мала. Час, що пройшов від моменту додавання до розчину певної кількості тіосульфат-іону до моменту появи блакитного забарвлення, дорівнює часу витрати еквівалентної кількості гідроген пероксиду в реакції з йодид-йонами.

Концентрація іонів I^- в ході досліду не змінюється і дорівнює початковій.

У кислотному буферному розчині кінетичне рівняння має вигляд:

$$-\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = k' \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}^{n_1} \cdot C_{\text{I}^-}^{n_2} \quad (3.1.1)$$

де k' – істинна константа швидкості реакції; n_1 – порядок реакції за гідроген пероксидом ($n_1 = 1$); n_2 – порядок реакції за йодид-йонами.

Оскільки $C_{\text{I}^-} = \text{const}$, отримаємо кінетичне рівняння реакції псевдопершого порядку:

$$-\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = k \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}, \quad (3.1.2)$$

де k – константа швидкості реакції псевдопершого порядку:

$$k = k' \cdot C_{I^-}^n \quad (3.1.3)$$

З рівняння (3.1.2) після інтегрування отримаємо вираз для константи швидкості реакції псевдопершого порядку:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_{O, H_2O_2}}{C_{H_2O_2}}, \quad (3.1.4)$$

де C_{O, H_2O_2} – початкова концентрація гідроген пероксиду; $C_{H_2O_2}$ – концентрація гідроген пероксиду в момент часу t .

Позначимо через V_∞ – об'єм розчину натрій тіосульфату, який пішов на титрування всього йоду, який виділився в реакції, $V_{Na_2S_2O_3}$ – об'єм розчину натрій тіосульфату, витрачений до моменту часу t . Оскільки $V_\infty \sim C_{O, H_2O_2}$, а $(V_\infty - V_{Na_2S_2O_3}) \sim C_{H_2O_2}$, константу швидкості k можна розрахувати за рівнянням:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_{Na_2S_2O_3}}. \quad (3.1.5)$$

Для розрахунку порядку реакції за йодид-йонами використовують рівняння (3.1.3), проводячи дослідження при двох різних початкових концентраціях йодид-йонів $C_{O, I_{(1)}^-}$ та $C_{O, I_{(2)}^-}$ і одержуючи два відповідних значення константи швидкості реакції псевдопершого порядку k_1 та k_2 . Оскільки істинна константа швидкості реакції k' не залежить від концентрацій реагуючих речовин, одержуємо рівняння для розрахунку порядку реакції за йодид-йонами:

$$n_2 = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{\ln C_{O, I_{(2)}^-} - \ln C_{O, I_{(1)}^-}}. \quad (3.1.6)$$

Хід роботи

1. Зазначте температуру дослідів.

2. В ретельно вимиту склянку ємністю 250 см³ влийте за вказівкою викладача певний об'єм 0,1 М розчину NaI (або KI) в інтервалі 20-75 см³, 5 см³ 1 М розчину H₂SO₄ і стільки дистильованої води, щоб після додавання 20 см³ 0,05 М розчину H₂O₂ (див. п. 5) об'єм реакційної суміші дорівнював 100 см³.

3. Бюретку заповніть 0,025 М розчином Na₂S₂O₃.

4. Прилийте з бюретки у склянку 1 см³ 0,025 М розчину Na₂S₂O₃ та додайте 5 крапель 1 % розчину крохмалю.

5. Влийте в склянку 20 см³ 0,05 М розчину H₂O₂.

6. Суміш ретельно перемішайте.

7. В момент вливання розчину H₂O₂ увімкніть секундомір та слідкуйте за забарвленням розчину.

8. При появі стійкого синього забарвлення зазначте час, швидко додайте 1 см³ 0,025 М розчину Na₂S₂O₃ (другу порцію) і ретельно перемішавши розчин, запишіть час появи забарвлення.

9. Повторіть п. 8 при увімкненому секундомірі 6-8 разів. Перемішування розчину має бути інтенсивним і швидким. Постійно слідкуйте за реакційною склянкою, оскільки забарвлення з'являється раптово. Ні в якому разі не пропускайте час додавання наступної порції титранту. Ставте склянку на білий папір для того, щоб краще розрізнити забарвлення розчину.

10. При кімнатній температурі реакція протікає до кінця досить довго. Для знаходження V_{∞} (сумарного об'єму розчину Na₂S₂O₃, витраченого на титрування), прискорте реакцію, додавши 5 крапель катализатора – насиченого розчину амоній молібдату або залиште реакційну суміш до наступного дня.

11. Відтитруйте йод, що виділився (V_{∞}). Титрування проводьте лише до знебарвлення розчину, не досягаючи знебарвлення осаду йод-крохмального комплексу.

12. Занесіть одержані дані в таблицю 3.1.1.

**Результати експерименту при вивченні кінетики реакції
окиснення йодид-йонів гідроген пероксидом**

Об'єм 0,1 М розчину NaI (або KI) _____ см³Об'єм 0,05 М розчину H₂O₂ _____ см³C_o (NaI або KI) _____ М C_{o, I₍₁₎⁻} _____ М Температура _____ К

C _{H₂O₂} , см ³	1	2	3	4	5	6	7	8	∞
t, хв									
t, с									

13. За експериментальними даними за допомогою програми MS Excel або на міліметровому папері побудуйте перший графік залежності $\ln(V_{\infty} - V_{Na_2S_2O_3}) = f(t)$, проаналізуйте одержану залежність і, якщо доцільно, розрахуйте константу швидкості реакції графічним шляхом ($k_{граф.}$).

14. Розрахуйте константу швидкості аналітичним шляхом ($k_{аналіт.}$) за рівнянням (3.1.5) для кожного моменту часу. Одержані дані запишіть у табл. 3.1.2.

**Результати розрахунків при вивченні кінетики реакції окиснення
йодид-йонів (C_{o, I₍₁₎⁻} = _____ М) гідроген пероксидом**

t, с	(V _∞ - V _{Na₂S₂O₃}), см ³	ln(V _∞ - V _{Na₂S₂O₃})	k _{аналіт.} , с ⁻¹
0			
.....			
.....			
			k _{сер., аналіт.} =
			k _{граф.} =

15. Поясніть зміни, які відбувалися з реакційною сумішшю

протягом експерименту.

16. Виконайте п.п. 8 – 14, використовуючи 0,1 М розчин NaI (або KI) іншого об'єму (обирають за вказівкою викладача). Одержані дані запишіть у табл. 3.1.3 і 3.1.4, побудуйте другий графік залежності $\ln(V_{\infty} - V_{Na_2S_2O_3}) = f(t)$.

Таблиця 3.1.3

Результати експерименту при вивченні кінетики реакції окиснення йодид-йонів гідроген пероксидом

Об'єм 0,1 М розчину NaI (або KI) _____ см³

Об'єм 0,05 М розчину H₂O₂ _____ см³

C_o (NaI або KI) _____ М C_{o, I₍₂₎⁻} _____ М Температура _____ К

V _{Na₂S₂O₃} , см ³	1	2	3	4	5	6	7	8	∞
t, хв									
t, с									

Таблиця 3.1.4

Результати розрахунків при вивченні кінетики реакції окиснення йодид-йонів (C_{o, I₍₂₎⁻} = _____ М) гідроген пероксидом

t, с	(V _∞ - V _{Na₂S₂O₃}), см ³	ln(V _∞ - V _{Na₂S₂O₃})	k _{аналіт.} , с ⁻¹
0			
.....			
.....			
			k _{сер., аналіт.} =
			k _{граф.} =

17. Розрахуйте порядок реакції за йодид-йонами за рівнянням (3.1.6), враховуючи розведення при визначенні початкових концентрацій йодид-йонів C_{o, I_(i)⁻} у дослідах з різними об'ємами розчинів NaI (або KI).

18. Розрахуйте загальний кінетичний порядок реакції за рівнянням (3.1.1).

19. Розрахуйте істинну константу швидкості реакції за рівнянням (3.1.3). Проаналізуйте одержані дані.

20. Зробіть висновок щодо підпорядковування досліджуваної реакції кінетичному рівнянню псевдопершого порядку. Порівняйте значення константи швидкості, знайдені аналітичним та графічним шляхом.

21. Використовуючи чисельні дані, одержані в роботі, наведіть кінетичне рівняння досліджуваної реакції в загальному вигляді.

Контрольні питання

1. Чому дорівнює сумарний порядок досліджуваної реакції? Порядок реакції за гідроген пероксидом? Порядок реакції за йодид-йонами?

2. Запропонуйте метод визначення порядку реакції за йодид-йонами.

3. Чим відрізняється істинний порядок реакції від псевдо-порядку?

4. Чим відрізняються константи швидкості k' та k ?

5. До якого різновиду каталітичних реакцій відноситься досліджувана реакція?

6. Яка роль амоній молібдату в досліджуваній реакції?

7. В чому полягає метод внутрішнього титрування?

3.2. КІНЕТИКА ГІДРОЛІЗУ ЕТИЛЕТАНОАТУ В КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Мета роботи: Визначити кінетичні характеристики реакції гідролізу етилетаноату в кислому середовищі.

Задачі роботи:

1. Ознайомитися з дослідженням кінетики хімічної реакції методом відбору проб.
2. Визначити кінетичний порядок реакції методом підстановки та графічним методом; константу швидкості та час напіврозкладу реакції аналітичним та графічним методами;.

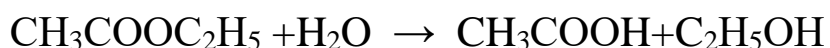
Реактиви: Етилетаноат. 0,1 або 0,5 М водний розчин однієї з кислот (HCl, H₂SO₄, HNO₃). 0,1 М водний розчин NaOH. Розчин фенолфталеїну в етанолі. Дистильована вода.

Обладнання: Водяний термостат. Колба об'ємом 200-250 см³ з пробкою. Колба об'ємом 100-200 см³ для титрування (3 шт.). Бюретка об'ємом 25 см³. Мірний циліндр об'ємом 100 см³. Градуйована піпетка об'ємом 10 см³. Піпетка Мора об'ємом 5 см³. Лійка. Гумова груша. Фільтрувальний папір.

Теоретичний зміст

Більшість хімічних реакцій є каталітичними, тобто відбуваються у присутності каталізатору. Одним з різновидів гомогенного каталізу є кислотно-основний каталіз. Прикладом такої гомогенно-каталітичної реакції є реакція гідролізу естерів, яка каталізується кислотами або лугами.

У кислому середовищі (каталізатор – мінеральні кислоти) реакція гідролізу етилетаноату відбувається за рівнянням:



Оскільки продуктом реакції є етанова кислота, гідроліз етилетаноату є автокаталітичним процесом, що ускладнює протікання реакції. Однак, якщо початкова концентрація йонів Гідрогену досить велика, то збільшення концентрації кислоти з часом буде відносно невеликим. Для цього реакцію гідролізу естеру проводять у

присутності значної кількості сильної кислоти, наприклад, HCl , HNO_3 або H_2SO_4 .

При великому надлишку води швидкість реакції гідролізу залежатиме лише від концентрації естеру, тобто буде реакцією першого порядку, швидкість якої можливо розрахувати за рівнянням:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C_{\text{естер}} = k \cdot (C_{0,\text{естер}} - x), \quad (3.2.1)$$

а константу швидкості – за рівнянням:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_{0,\text{естер}}}{C_{\text{естер}}} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_{0,\text{естер}}}{C_{0,\text{естер}} - x}, \quad (3.2.2)$$

де $C_{0,\text{естер}}$ – початкова концентрація естеру, моль/дм³; x – концентрація естеру, який прореагував до моменту часу t (дорівнює концентрації етанової кислоти, яка утворилася), моль/дм³; $C_{\text{естер}} = C_{0,\text{естер}} - x$ – концентрація естеру в певний момент часу t , моль/дм³; t – час перебігу реакції, хв.

Швидкість реакції вивчають, вимірюючи концентрацію етанової кислоти протягом протікання реакції. Для цього через певні проміжки часу відбирають проби однакового об'єму, титрують кожен з них розчином лугу і розраховують концентрацію етанової кислоти, яка утворилася, в різні моменти часу. Оскільки по мірі протікання процесу концентрація етанової кислоти безперервно збільшується, швидкість реакції гідролізу етилетаноату розраховують за збільшенням об'єму лугу, витраченого на титрування.

Для розрахунку константи швидкості реакції використовують рівняння (3.2.2) або модифіковане рівняння (3.2.3), в якому замість концентрації естеру використовують об'єм лугу, витрачений на титрування. В цьому випадку початкова концентрація естеру буде пропорційною різниці $(V_\infty - V_0)$, а концентрація естеру в даний момент часу t – різниці $(V_\infty - V)$:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V}, \quad (3.2.3)$$

де V_0 – об'єм 0,1 М розчину лугу, витрачений на титрування вихідної мінеральної кислоти, см³; V – об'єм 0,1 М розчину лугу, витрачений на титрування у даний момент часу t , см³; V_{∞} – об'єм 0,1 М розчину лугу, витрачений на титрування по завершенню реакції гідролізу, см³.

Реакція гідролізу етилетаноату навіть у присутності сильної кислоти як каталізатору, протікає досить довго в інтервалі температур 10-45 °С. Тому для повного завершення реакції гідролізу і визначення величини V_{∞} проводять нагрівання реакційної суміші протягом 60-70 хв при температурі 90-100 °С зі зворотним холодильником або залишають реакційну суміш до наступного дня.

Хід роботи

1. У круглодонну колбу за допомогою мірного циліндру налейте 200 см³ 0,5 М розчину мінеральної кислоти. Колбу закрийте пробкою та помістіть у водяний термостат на 20 хв (температуру в термостаті обирають за вказівкою викладача).

2. Підготуйте установку для титрування. Для цього промийте бюретку спочатку дистильованою водою, а потім 0,1 М розчином NaOH. Заповніть бюретку 0,1 М розчином NaOH.

3. Визначте початкову концентрацію розчину мінеральної кислоти. Для цього відберіть аліквотну частину кислоти (5 см³), помістіть її у конічну колбу для титрування, додайте 1-2 краплі розчину фенолфталеїну та титруйте 0,1 М розчином NaOH до появи слабо-рожевого забарвлення при додаванні однієї краплі лугу. Здійсніть ще два титрування. Запишіть одержані результати у таблицю 3.2.1. Знайдіть середнє значення з трьох паралельних титрувань. Об'єм лугу, витрачений на титрування, відповідатиме значенню V_0 .

4. Після термостатування вмісту колби з розчином мінеральної кислоти (п. 1), додайте до колби за допомогою градуйованої піпетки 6, 8, 10 або 12 см³ етилетаноату (об'єм обирають за вказівкою викладача). Енергійно перемішайте вміст колби до повного розчинення етилетаноату та помістіть її в термостат. Час змішування етилетаноату з розчином кислоти прийміть за час початку реакції та зафіксуйте його.

5. У три колби для титрування налейте по 20 см³ охолодженої дистильованої води.

6. Через 10 хв після початку реакції відберіть три проби по 5 см³, перенесіть у колби для титрування з охолодженою дистильованою водою (для зупинення реакції), додайте в кожну колбу 1-2 краплі розчину фенолфталеїну та титруйте вміст кожної колби 0,1 М розчином NaOH до появи слабо-рожевого забарвлення, стійкого протягом 30 с. Знайдіть середнє значення об'єму луку з трьох паралельних титрувань, яке відповідатиме значенню $V_{\text{сер}}$. Запишіть одержані результати у таблицю 3.2.1.

7. Повторіть операції, описані в п.п. 2 і 6, через 20, 30, 40, 50, 60 і 70 хв після початку реакції.

Таблиця 3.2.1

Результати експерименту при вивченні кінетики реакції гідролізу етилетаноату в кислому середовищі

Об'єм етилетаноату _____ см³

Каталізатор _____ М розчин _____ Температура досліду _____

t, хв	V ₁ , см ³	V ₂ , см ³	V ₃ , см ³	V _{сер.} , см ³
0				
10				
.....				
∞				

8. Після відбору останньої проби колбу з реакційною сумішшю закрийте пробкою зі зворотним холодильником та помістіть у водяний термостат на 60 хв при температурі 90-100 °С. Якщо такої можливості немає, вийміть колбу з реакційною сумішшю з термостату, підпишіть її (зазначте ПІБ виконавця роботи) та залишіть до наступного дня.

9. Після завершення реакції виконайте п.п. 5 і 6, запишіть одержані значення V_{∞} у табл. 3.2.1.

10. За експериментальними даними для кожного моменту часу розрахуйте значення $(V_{\infty} - V)$; $\ln(V_{\infty} - V)$ та константи швидкості реакції за рівнянням 3.2.3. Одержані результати запишіть у табл. 3.2.2.

Таблиця 3.2.2

Результати розрахунків при вивченні кінетики реакції гідролізу етилетаноату у кислому середовищі

t, хв	$(V_{\infty} - V)$, см ³	$\ln(V_{\infty} - V)$	k, хв ⁻¹
0			
10			
20			
30			
40			
50			
60			
Аналітичний метод			$k_{\text{сер.}} =$ хв ⁻¹
			$t_{1/2} =$ хв
Графічний метод			$k =$ хв ⁻¹
			$t_{1/2} =$ хв

11. Проаналізуйте результати розрахунку константи швидкості

реакції гідролізу етилетаноату в кислому середовищі. Зробіть висновок щодо результату визначення кінетичного порядку досліджуваної реакції методом підстановки.

12. За допомогою програми MS Excel або на міліметровому папері побудуйте графік залежності $\ln(V_{\infty} - V) = f(t)$, проаналізуйте одержану залежність. Зробіть висновок щодо результату визначення кінетичного порядку досліджуваної реакції графічним методом.

13. Розрахуйте константу швидкості реакції графічним методом. Одержані результати запишіть у табл. 3.2.2.

14. Розрахуйте час напіврозкладу етилетаноату (графічним та аналітичним методами). Одержані результати запишіть у табл. 3.2.2.

15. Зробіть висновок щодо кінетичного порядку досліджуваної реакції та її механізму на підставі аналізу одержаних графічних залежностей та розрахунків, а також щодо доцільності використання застосованих у роботі методів визначення кінетичного порядку реакції, константи швидкості та часу напіврозкладу.

Контрольні питання

1. Яка величина називається часом напіврозкладу?
2. Як залежить час напіврозкладу від вихідної концентрації реагенту для реакцій 0, 1, 2 та 3 порядку?
3. До якого різновиду каталізу належить реакція гідролізу естерів?
4. Наведіть хімічне рівняння гідролізу етилетаноату в кислому середовищі. За яким кінетичним порядком відбувається ця реакція? Відповідь обґрунтуйте.
5. Поясніть, чому з часом перебігу реакції гідролізу естеру об'єм луґу, витрачений на титрування, постійно збільшується?
6. З якою метою пробу реакційної суміші перед початком титрування вливають у охолоджену дистильовану воду?

7. Навіщо слід витримувати реакційну суміш при температурі 90-100 °С? З якою метою при цьому використовується зворотний холодильник?

8. Якими методами визначають порядок реакції в цій роботі? Поясніть суть цих методів.

3.3. КІНЕТИКА ГІДРОЛІЗУ ЕТИЛЕТАНОАТУ В ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Мета роботи: Визначити кінетичні характеристики реакції гідролізу етилетаноату в лужному середовищі.

Задачі роботи:

1. Ознайомитися з дослідженням кінетики хімічної реакції методом відбору проб при різних температурах.
2. Визначити кінетичний порядок реакції методом підстановки та методом графічного підбору; константу швидкості реакції аналітичним та методом графічного підбору; енергію активації та передекспоненційний множник.

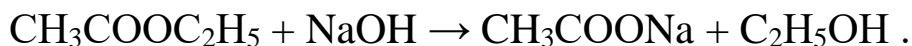
Реактиви: 0,015-0,025 М водний розчин етилетаноату. 0,03-0,05 М водний розчин лугу (NaOH або KOH). 0,01 М розчин HCl або HNO₃. Розчин фенолфталеїну в етанолі. Дистильована вода.

Обладнання: Водяний термостат. Колба об'ємом 200-250 см³ з пробкою (4 шт.). Колба об'ємом 100-200 см³ для титрування (4 шт.). Бюретка об'ємом 25 см³. Мірний циліндр об'ємом 100 см³ (2 шт.). Градуйована піпетка об'ємом 10 см³. Піпетка Мора об'ємом 10 см³. Лійка. Гумова груша. Фільтрувальний папір.

Теоретичний зміст

Однією з перших реакцій, які протікають у розчині, кінетика яких була вивчена, є бімолекулярна реакція омилення естерів

(гідролізу естерів у лужному середовищі):



Ця реакція протікає у водному розчині при невеликому надлишку лугу, підпорядковується кінетичному рівнянню другого порядку і є практично незворотною.

Швидкість реакції вивчають, спостерігаючи за зміною концентрації лугу в ході процесу. Для цього через певні проміжки часу відбирають проби реакційної суміші однакового об'єму та визначають в них концентрацію лугу шляхом титрування розчином кислоти точно визначеної концентрації.

Реакція омилення етилетаноату лугом практично закінчується при кімнатній температурі за 12 – 14 годин. Щоб прискорити процес гідролізу і визначити кількість лугу, який не прореагував, тобто його надлишок порівняно з естером, після спостереження за ходом реакції протягом 35 – 40 хв проводять нагрівання реакційної суміші 10 – 15 хв при температурі 90 °С зі зворотним холодильником або залишають реакційну суміш до наступного дня.

Кількість лугу, який повністю прореагував, дорівнює кількості взятого для реакції естеру, оскільки луг та естер згідно з рівнянням реакції реагують в еквівалентних кількостях.

Швидкість реакції гідролізу етилетаноату в лужному середовищі в будь-який момент часу прямо пропорційна концентрації естеру та лугу і визначається за рівнянням:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \cdot C_{\text{луг}} \cdot C_{\text{естер}} = k \cdot (C_{0,\text{луг}} - x) \cdot (C_{0,\text{естер}} - x), \quad (3.3.1)$$

де $C_{0,\text{луг}}$ і $C_{0,\text{естер}}$ – відповідно, початкові концентрації лугу та естеру, моль/дм³; x – концентрація естеру, який прореагував до моменту часу t , моль/дм³; $C_{\text{луг}} = C_{0,\text{луг}} - x$ і $C_{\text{естер}} = C_{0,\text{естер}} - x$ – відповідно, концентрації лугу та естеру в реакційній суміші в момент часу t , моль/дм³; k – константа швидкості реакції, дм³/(моль·хв); t – час перебігу реакції, хв.

Константу швидкості досліджуваної реакції розраховують за рівнянням:

$$k = \frac{1}{t(C_{0,\text{луг}} - C_{0,\text{естер}})} \cdot \ln \frac{C_{0,\text{естер}}(C_{0,\text{луг}} - x)}{C_{0,\text{луг}}(C_{0,\text{естер}} - x)} \quad (3.3.2)$$

Значення величин $C_{0,\text{луг}}$, $C_{0,\text{естер}}$ та x знаходять, використовуючи об'єм мінеральної кислоти з концентрацією $C_{\text{кисл.}}$, витрачений на титрування проби реакційної суміші ($V_{\text{проби}}$) у початковий момент часу $t = 0$ (V_0), у момент часу t (V) та по закінченню реакції (V_∞):

$$C_{0,\text{луг}} = \frac{C_{\text{кисл.}} \cdot V_0}{V_{\text{проби}}}; \quad (3.3.3)$$

$$C_{0,\text{естер}} = \frac{C_{\text{кисл.}} \cdot (V_0 - V_\infty)}{V_{\text{проби}}}; \quad (3.3.4)$$

$$x = \frac{C_{\text{кисл.}} \cdot (V_0 - V)}{V_{\text{проби}}}. \quad (3.3.5)$$

Підставивши рівняння (3.3.3)-(3.3.5) у формулу (3.3.2) та здійснивши математичні перетворення, одержуємо вираз для розрахунку константи швидкості реакції омилення етилетаноату лугом:

$$k = \frac{V_{\text{проби}}}{t \cdot V_\infty \cdot C_{\text{кисл.}}} \ln \frac{V(V_0 - V_\infty)}{V_0(V - V_\infty)}. \quad (3.3.6)$$

Хід роботи

1. Підготуйте 4 круглодонні колби. Пронумеруйте їх. У колби № 1 і № 2 за допомогою мірного циліндру налейте по 100 см³ 0,015-0,025 М водного розчину етилетаноату, а у колби № 3 і № 4 – по 100 см³ 0,03-0,05 М водного розчину лугу (концентрацію реагентів оберіть за вказівкою викладача). Колби закрийте пробками та помістіть у водяні термостати на 20 хв (колби № 1 і № 3 при

температурі T_1 , колби № 2 і № 4 – при температурі T_2). Температури T_1 і T_2 в термостатах обирають за вказівкою викладача.

2. Підготуйте установку для титрування. Для цього промийте бюретку спочатку дистильованою водою, а потім 0,01 М розчином HCl або HNO_3 . Заповніть бюретку 0,01 М розчином HCl або HNO_3 .

3. Підготуйте 4 колби для титрування. Підпишіть їх. В кожену колбу налейте по 20 cm^3 охолодженої дистильованої води.

4. Після термостатування швидко змішайте вміст колб № 1 і № 3; та № 2 і № 4; ретельно перемішайте, щільно закрийте пробкою і помістіть у відповідний термостат. Час змішування розчину етилетаноату з розчином лугу прийміть за час початку реакції та зафіксуйте його.

5. Якнайшвидше після змішування розчинів відберіть по дві проби об'ємом 10 cm^3 з кожної колби, перенесіть у колби для титрування з охолодженою дистильованою водою (для зупинення реакції), додайте в кожену колбу 1-2 краплі розчину фенолфталеїну та титруйте вміст кожної колби 0,01 М розчином HCl або HNO_3 до знебарвлення розчину при додаванні однієї краплі кислоти. Запишіть одержані результати у таблицю 3.3.1. Знайдіть середнє значення з двох паралельних титрувань. Об'єм кислоти, витрачений на титрування, відповідатиме значенню V_0 .

6. Повторіть операції, описані в п.п. 3 і 5, через 10, 15, 20, 25, 30 і 35 хв після початку реакції.

7. Після відбору останньої проби колби з реакційною сумішшю закрийте пробками зі зворотними холодильниками та помістіть у водяний термостат на 60 хв при температурі 90-100 °С. Якщо такої можливості немає, вийміть колби з реакційною сумішшю з термостату, підпишіть їх (зазначте ПІБ виконавця роботи) та залишіть до наступного дня.

8. Після завершення реакції виконайте п.п. 3 і 5, запишіть одержані значення V_∞ у табл. 3.3.1.

Результати експерименту при вивченні кінетики реакції гідролізу етилетаноату в лужному середовищі

Концентрація розчину етилетаноату _____ М

Концентрація розчину каталізатору _____ М

t, хв	T ₁ = _____ К			T ₂ = _____ К		
	V ₁ , см ³	V ₂ , см ³	V _{сер.} , см ³	V ₃ , см ³	V ₄ , см ³	V _{сер.} , см ³
0						
5						
10						
15						
20						
25						
.....						
∞						

9. За експериментальними даними для кожного моменту часу розрахуйте значення $\ln \frac{V(V_0 - V_\infty)}{V_0(V - V_\infty)}$ та константи швидкості реакції за рівнянням (3.3.6). Одержані результати запишіть у табл. 3.3.2.

10. Розрахуйте середнє значення констант швидкості процесу гідролізу при кожній температурі. Одержані результати запишіть у табл. 3.3.2.

11. Проаналізуйте результати розрахунку констант швидкості реакції гідролізу етилетаноату в лужному середовищі. Зробіть висновок щодо результату визначення кінетичного порядку досліджуваної реакції методом підстановки.

**Результати розрахунків при вивченні кінетики реакції гідролізу
етилетаноату у лужному середовищі**

t, хв	T ₁ = _____ К		T ₂ = _____ К	
	$\ln \frac{V(V_0 - V_\infty)}{V_0(V - V_\infty)}$	k, дм ³ /(моль·хв)	$\ln \frac{V(V_0 - V_\infty)}{V_0(V - V_\infty)}$	k, дм ³ /(моль·хв)
0				
5				
10				
15				
20				
25				
.....				

12. За допомогою програми MS Excel або на міліметровому папері для кожної температури побудуйте графіки залежності $\ln \frac{V(V_0 - V_\infty)}{V_0(V - V_\infty)} = f(t)$, проаналізуйте одержані залежності. Зробіть висновок щодо результату визначення кінетичного порядку досліджуваної реакції методом графічного підбору.

13. Розрахуйте константи швидкості реакції графічним методом. Врахуйте, що в даному випадку $k_{\text{граф.}} = \text{tg } \alpha / (C_{0,\text{луг}} - C_{0,\text{естер}})$. Запишіть одержані результати у табл. 3.3.3.

14. Розрахуйте експериментальне значення енергії активації E досліджуваної реакції, використовуючи значення констант швидкості при двох температурах за рівнянням Арреніуса в інтегральній логарифмічній формі:

$$\ln \frac{k_{\text{сер.2}}}{k_{\text{сер.1}}} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (3.3.7)$$

Звідси:

$$E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{k_{\text{сер.2}}}{k_{\text{сер.1}}}}{T_2 - T_1} \quad (3.3.8)$$

Запишіть одержаний результат у табл. 3.3.3.

15. Розрахуйте експериментальні значення передекспоненційного множника k_0 , використовуючи рівняння Арреніуса в інтегральній експоненційній формі:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (3.3.9)$$

Запишіть одержаний результат у табл. 3.3.3.

Таблиця 3.3.3

**Кінетичні характеристики реакції гідролізу етилетаноату
у лужному середовищі**

	$T_1 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ К}$	$T_2 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ К}$	
Аналітичний метод	$k_{\text{сер.експ. 1}} =$	$k_{\text{сер.експ. 2}} =$	
	$k_{\text{теор. 1}} =$	$k_{\text{теор. 2}} =$	
	$\delta k_1 =$	$\delta k_2 =$	
Метод графічного підбору	$k_1 =$	$k_2 =$	
E, кДж/моль	$E_{\text{експ.}} =$	$E_{\text{теор.}} =$	$\delta E =$
Передекспоненційний множник k_0	$k_{0, \text{експ. 1}} =$	$k_{0, \text{теор.}} =$	$k_{0, \text{експ. 2}} =$
	$\delta k_{0, 1} =$		$\delta k_{0, 2} =$

16. Порівняйте знайдені експериментально значення констант швидкості реакції гідролізу етилетаноату в лужному середовищі, енергії активації та передекспоненційного множника з довідниковими даними. Розрахуйте відносні похибки кожної кінетичної характеристики реакції, що вивчається:

$$\delta k = \left| \frac{k_{\text{теор.}} - k_{\text{експ.}}}{k_{\text{теор.}}} \right| \cdot 100\%$$

$$\delta E = \left| \frac{E_{\text{теор.}} - E_{\text{експ.}}}{E_{\text{теор.}}} \right| \cdot 100\%$$

$$\delta k_0 = \left| \frac{k_{0, \text{теор.}} - k_{0, \text{експ.}}}{k_{0, \text{теор.}}} \right| \cdot 100\%$$

Запишіть одержані результати у табл. 3.3.3.

17. Зробіть висновок щодо кінетичного порядку досліджуваної реакції та її механізму на підставі аналізу одержаних графічних залежностей та розрахунків.

Контрольні питання

1. Як впливає температура на швидкість реакцій?
2. Яка величина називається енергією активації хімічної реакції?
3. Наведіть рівняння Арреніуса в диференціальній та інтегральній формах.
4. Який фізичний зміст має передекспоненційний множник в рівнянні Арреніуса?
5. До якого різновиду каталізу належить реакція гідролізу естерів?
6. Наведіть хімічне рівняння гідролізу етилетаноату в лужному середовищі. За яким кінетичним порядком відбувається ця реакція? Відповідь обґрунтуйте.

7. Як змінюється з часом перебігу реакції гідролізу естеру об'єм кислоти, витрачений на титрування?

8. З якою метою пробу реакційної суміші перед початком титрування поміщують у охолоджену дистильовану воду?

9. Поясніть хід графічної залежності $\ln \frac{V(V_0 - V_\infty)}{V_0(V - V_\infty)} = f(t)$. Чому дорівнює відрізок, який відтинає пряма на осі ординат? Чому дорівнює тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис?

10. Запропонуйте механізм реакції, що вивчається.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Яцимирський В. К. Фізична хімія. – Київ : Перун, 2007. – 512 с.
2. Гомонай В., Гомонай О. Фізична хімія. Ч.2. Хімічна кінетика. Каталітичні реакції. Фізико-хімія поверхневих явищ. Фото- та радіаційно-хімічні процеси. Електрохімія. – Ужгород : Мистецька лінія, 2003. – 477 с.
3. Лебідь В. І. Фізична хімія. – Харків : Фоліо, 2005. – 478 с.
4. Ковальчук Є. П., Решетняк О. В. Фізична хімія : підручник. – Львів : Вид. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2007. – 800 с.
5. Скрылев Л. Д. Химическая кинетика и катализ: учебное пособие. – Одесса : ОГУ, 1980. – 90 с.
6. Солдаткіна Л. М. Організація наукових досліджень в галузі фізичної та колоїдної хімії : навчальний посібник. – Одеса : ОНУ, 2014. – 177 с.
7. Практикум по физической химии / под ред. В. В. Буданова и Н. К. Воробьева. – М. : Химия, 1986. – 352 с.
8. Практикум по физической химии / под ред. И. В. Кудряшова. – М. : Высш. школа, 1986. – 495 с.
9. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – Л. : Химия, 1983. – 232 с.

Навчальне видання

Перлова Ольга Вікторівна
Солдаткіна Людмила Михайлівна

Фізична хімія

Хімічна кінетика

В авторській редакції

Підп. до друку 18.03.2021. Формат 60x84/16

Умов.-друк. арк. 1,86. Тираж 20 пр.

Зам. № 2231.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12

Тел.: (048)723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua