

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2

Тема. Вивчення швидкості реакції розкладу гідроген пероксиду газометричним методом

Мета: визначення середнього значення константи швидкості реакції розкладу гідроген пероксиду.

План

1. Швидкість реакції.
2. Залежність швидкості реакції від каталізатора.

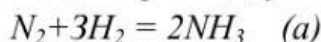
Теоретична частина

Хімічна кінетика вивчає швидкість та механізм протікання хімічних процесів, а також залежність їх від різних факторів.

Швидкість реакції. Швидкість хімічної реакції визначається числом молекул, що реагують за одиницю часу в одиниці об'єму. Оскільки це число еквівалентне зміні кількості якої-небудь речовини (вихідної або продукту), то:

$$v_i = \pm \frac{dn_i}{Vdt},$$

де v_i - швидкість реакції; V - реакційний об'єм; $\frac{dn_i}{dt}$ - зміна кількості речовини за одиницю часу. Однак для реакції, наприклад, утворення аміаку:



очевидно, що за одиницю часу зменшення концентрації водню втриє перевищує зменшення концентрації азоту. Отже, швидкість, виміряна за зменшенням концентрації азоту, не дорівнює швидкості, виміряній за зменшенням концентрацію водню. Щоб уникнути подібної неоднозначності, вводять два поняття: швидкість реакції за даною речовиною v_i , яка виражається формулою (1), і швидкість реакції в цілому (просто швидкість реакції).

$$v = \pm \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dn_i}{Vdt} = \pm \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dC_i}{dt}$$

Для реакції $v_A A + v_B B + v_C C + \dots \rightarrow v_D D + v_E E + \dots$ (б)

$$v = -\frac{1}{v_A} \cdot \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{v_B} \cdot \frac{dC_B}{dt} = -\frac{1}{v_C} \cdot \frac{dC_C}{dt}$$

Для реакції (а)

$$v = -\frac{dC_{N_2}}{dt} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{dC_{H_2}}{dt} = +\frac{1}{2} \cdot \frac{dC_{NH_3}}{dt}$$

Швидкість реакції завжди додатна. Однак при перебігу реакції в часі концентрації вихідних речовин зменшуються, а продуктів реакції збільшуються (рис. 2.1). Тому знак "мінус" стоїть перед зміною концентрації вихідних речовин, а знак "плюс" - у випадку продуктів реакції.

Вихідні речовини витрачаються, а продукти реакції утворюються в еквівалентних кількостях (відповідно до стехіометричних коефіцієнтів), тому при визначенні швидкості реакції немає потреби слідкувати за зміною концентрації всіх речовин, які взаємодіють.

Швидкість хімічної реакції залежить від:

- природи реагуючих речовин;
- агрегатного стану, в якому перебувають реагуючі речовини;
- природи розчинника;
- умов, в яких перебуває реагуюча система;
- тиску, концентрації реагуючих речовин, температури;
- каталізатора.

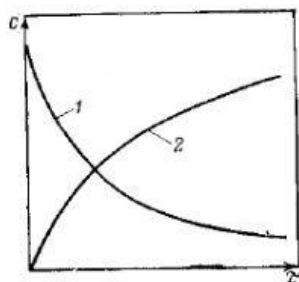
Рис. 2.1. Кінетичні криві: 1 - зміна концентрації однієї з вихідних речовин у часі, 2 - зміна концентрації одного із продуктів реакції в часі.

Основним законом хімічної кінетики є закон діючих мас. Згідно з цим законом швидкість хімічної реакції, що відбувається при сталій температурі, в кожен даний момент пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин. В загальному випадку (для реакції б) рівняння швидкості реакції має наступний вигляд:

$$v = k C_A^{n_A} C_B^{n_B} C_C^{n_C} \dots,$$

де показники ступеня n_A, n_B, n_C розглядаються як порядок реакції за речовинами $A, B, C \dots$ відповідно; k – константа швидкості реакції.

Тільки в найпростішому випадку величини n_i відповідають стехіометричним коефіцієнтам рівняння реакції. Як правило, значення порядку реакції наперед невідомі і їх необхідно знайти дослідним шляхом.



Константа швидкості дорівнює швидкості реакції, коли концентрації всіх реагуючих речовин рівні 1 моль/л.

Порядок реакції та молекулярність. Розрізняють порядок реакції та молекулярність. Порядок реакції - величина формальна - це сума показників степенів при концентраціях. Порядок реакції може бути цілим або дробовим. Наприклад, швидкість реакції: $A+B = D$ згідно з даними дослідів:

$$v = k C_A C_B,$$

де порядок реакції і за речовиною A і за речовиною B дорівнює одиниці, а порядок реакції в цілому:

$$n_A + n_B = 2$$

Для простих реакцій (а це реакції, котрі відбуваються в одну елементарну стадію), коли концентрації реагентів співрозмірні, порядок реакції дорівнює

сумі стехіометричних коефіцієнтів. Набагато більше, однак, випадків, коли стехіометричні коефіцієнти у хімічному рівнянні не збігаються із порядком реакції, котрий може приймати не тільки додатні, але і від'ємні значення. Це стосується складних реакцій, котрі протікають у декілька стадій. Прикладом такої реакції може бути взаємодія водню з бромом, для якої експериментально, що

$$v = \frac{k_1 C_{H_2} C_{Br_2}^{0.5}}{k_2 + C_{HBr} C_{Br_2}}$$

де k_1 та k_2 – константи швидкості окремих стадій складної реакції. Складність рівняння відображає багатоступінчатий механізм протікання даної реакції.

Молекулярність реакції визначається числом молекул, які одночасно співударяються в елементарному акті і приводять до хімічного перетворення. Для складної реакції, механізм якої вивчений, тобто встановлено, через які елементарні стадії вона протікає, говорять про молекулярність кожної стадії.

Більшість елементарних хімічних процесів характеризуються молекулярністю один або два (відповідно моно- і бімолекулярні процеси). Рідше зустрічаються елементарні хімічні реакції, молекулярність яких дорівнює трьом. Молекулярність вищого порядку не зустрічається, оскільки одночасне зіткнення чотирьох частинок майже неможливе.

Залежність швидкості реакції від каталізатора

Зміна швидкості хімічної реакції під впливом каталізатора називається каталізом. Каталізаторами називають речовини, які беруть участь у процесі, змінюють швидкість реакції, але залишаються незмінними кількісно та хімічним складом.

Якщо всі речовини, які взаємодіють, і каталізатор знаходяться в одній фазі, то каталіз називають гомогенним, якщо у різних фазах - гетерогенним. Найбільш поширений гомогенний каталіз серед реакцій у рідкій фазі.

Особливості каталітичних реакцій:

- 1) Кількість каталізатора залишається незмінною (при відсутності побічних реакцій з його участю);
- 2) каталізатор не змінюється хімічно у ході реакції;
- 3) дуже мала кількість каталізатора (у порівнянні з кількістю реагуючих речовин) значно змінює швидкість реакції (прискорення реакції майже пропорційне концентрації каталізатора);
- 4) дія каталізатора специфічна;
- 5) каталізатор в оборотніх реакціях не зміщує рівноваги, а в однаковій мірі прискорює пряму і зворотню реакції;
- 6) каталізатори чутливі до присутності деяких сторонніх речовин, які

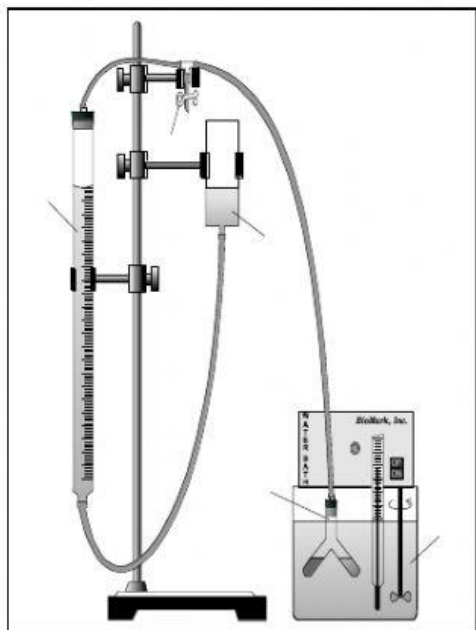
можуть збільшувати каталітичну активність каталізатора і зменшити або зовсім припинити його дію.

У присутності каталізатора зменшується енергія активації – механізм реакції змінюється, і вона перебігає іншим шляхом, енергетично більш вигідним. Цим і пояснюється збільшення швидкості реакції під впливом каталізатора.

Гідроген пероксид у водних розчинах самовільно розкладається:



Каталізаторами даного процесу можуть бути іони Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , змішані каталізатори $CuSO_4 + MoO_4^{2-}$, $CuSO_4 + NiSO_4$ тощо. При



відповідно вибраних умовах реакція може проходити за першим порядком або близько до першого порядку. Слід спостерігати за зміною об'єму кисню, який виділяється через різні проміжки часу від початку реакції.

Експериментальна частина

Розклад H_2O_2 супроводжується виділенням O_2 . Об'єм кисню, що виділяється, пропорційний кількості пероксиду, що розклався. Його можна вимірювати за допомогою приладу, схема якого приведена нижче:

Рис. 2.2. Схема установки для вивчення швидкості розкладу Гідроген пероксиду: 1 – реактор (двоколінна пробірка Оствальда), 2 – бюретка,

3 – зрівноважувальна склянка, 4 – термостат, 5 – затискувач

Прилад складається з реактора 1 (двоколінна пробірка), сполученого з бюреткою 2 та зрівноважувальною склянкою 3. В реактор 1 налити в одне коліно 5 мл розчину гідроген пероксиду, в інше - 5 мл розчину каталізатора (калій біхромату) та термостатувати реактор у термостаті 4. Реактор з'єднати з бюреткою та зрівноважувальною склянкою при відкритому крані чи зажимі 5. Далі перевірити установку на герметичність. Для цього опустити зрівноважувальну склянку нижче рівня води у бюретці при закритому зажимі. Рівень води у бюретці не повинен змінюватися протягом 2 хвилин при нормальній герметичності. Потім у зрівноважувальній посудині рівень води встановити на одному рівні з бюреткою (рівень води у бюретці повинен бути при цьому на нульовій поділці). Потім змішати розчини каталізатора і гідроген

пероксиду, перевернувши двохколінну пробірку, але не розгерметизовуючи приладу. У момент початку реакції зафіксувати час. Вимірювання кількості виділеного газу записувати з інтервалом 1 хв, кожний раз зрівноважуючи рівень води у бюретці у зрівноважувальній посудині. Для кожного експерименту потрібно записати не менше 7 вимірів.

Експерименти слід проводити при різних початкових концентраціях каталізатора (щонайменше, трьох) та при двох різних температурах.

Якщо реакція практично закінчується, реактор потрібно помістити на водяну баню при $t=100^{\circ}\text{C}$ та витримати в ній до повного розкладу гідроген пероксиду (при цьому зрівноважувальну посудину потрібно тримати у найвищому положенні). Реакцію можна вважати закінченою, якщо рівень газу у бюретці не змінюється.

Після повного розкладу гідроген пероксиду реакційну посудину охолодити до температури термостата (витримати її у термостаті протягом 25-30 хв) при рівності рівнів рідини у бюретці і зрівноважувальній посудині, а після цього провести вимірювання об'єму. Спочатку рівень рідини у бюретці змінюється повільно, бо кисень, який виділяється, розчиняється у цій рідині до насичення. Тільки після цього об'єм кисню, який виділяється, можна вважати пропорційним кількості гідроген пероксиду, який розклався. Тому при обробці експериментальних даних за початок реакції потрібно приймати третє або четверте вимірювання (у стабільних умовах).

За експериментальними даними побудувати графіки залежності:

1. Різниці об'ємів кисню від часу $V_{\infty} - V_{\tau} = f(\tau)$ (по осі абсцис відкласти час у хвиликах).

2. Логарифму швидкості реакції через різні проміжки часу від логарифму різниці об'ємів кисню, який виділився $\ln v = f[\ln(V_{\infty} - V_{\tau})]$. Швидкість визначити за тангенсом кута нахилу дотичної до кривої $V_{\infty} - V_{\tau} = f(\tau)$ до осі часу.

3. Логарифму різниці об'ємів кисню від часу $\ln(V_{\infty} - V_{\tau}) = f(\tau)$.

Останні два графіки використати для визначення порядку реакції. Потім розрахувати константу швидкості, використавши графік залежності $\ln(V_{\infty} - V_{\tau}) = f(\tau)$ та аналогічним шляхом за рівнянням

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_{\tau}},$$

де V_{∞} – об'єм кисню, який виділився після розкладу всього гідроген пероксиду (визначається як різниця рівнів у бюретці у момент, який прийнято за початок реакції, і після кип'ятіння H_2O_2 до повного розкладу); V_{τ} – об'єм кисню, що виділився за час τ від початку реакції.

Результати досліду занести до таблиці:

Температура досліду, $^{\circ}\text{C}$...

Каталізатор . . .

Кількість гідроген пероксиду, мл . . .

№ вимірювання	Час		Рівень рідини у бюретці, мл	$V_{\text{газу}},$ мл	Швидкість реакції, ν	$\ln(V_{\infty} - V_t)$	$\ln \nu_t$	Константа	
	астрономіч- ний	від початку вимірюванн я хв						$k_{\text{досл}}$	$k_{\text{серед}}$
1									
2									

Спостереження:

--

Використовуючи результати розрахунку та отримані графіки, встановити, чи проходить досліджувана реакція за першим порядком.

Висновок:

--

Завдання та запитання для самопідготовки:

1. Напишіть рівняння реакції розкладу гідроген пероксиду. Поясніть, як можна знайти швидкість реакції розкладу гідроген пероксиду, використовуючи стандартний розчин калій манганату (VII)?

--

2. Які речовини називають каталізаторами? Що таке гомогенний та гетерогенний каталіз?

3. Чи залежить константа швидкості та порядок реакції розкладу гідроген пероксиду від концентрації каталізатора?