МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ

В.В. Зуев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ИОДИРОВАНИЯ АНИЛИНА

Учебно – методическое пособие

Санкт-Петербург

2014

Зуев В.В. Определение константы скорости иодирования анилина: Методические указания. – СПб: НИУ ИТМО, 2014. – 50 с.

В методических указаниях представлена лабораторная работа по определению константы скорости иодирования анилина с использованием метода спектрофотометрического мониторинга концентрации основного реагента. Методические указания предназначены для бакалавров обучающимся по направлениям 223200 "Техническая физика", 241000 "Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии". Методические указания содержат изложение основ кинетики химических реакций и основные методы определения кинетических параметров

Рецензенты: Бронников Сергей Васильевич, д.ф.-м.н., профессор, Санкт Петербургский Государственный университет растительных полимеров
Цветков Виктор Николаевич,д.ф.-м.н., профессор, Санкт Петербургский Государственный университет, физический факультет

Рекомендовано к печати Ученым советом Инженерно-физического факультета, протокол № 1 от 14 января 2014 года

В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена программа его развития на 2009–2018 годы. В 2011 году Университет получил наименование «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

© Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2014

© Зуев В.В., 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Аннотация 4
Введение 5
1. Основные понятия химической кинетики 7
1.1 Стехиометрия. Понятие об элементарном акте реакции 7
1.2 Скорость химической реакции. Факторы влияющие на скорость химической реакции 8
1.3 Теория активных столкновений Аррениуса 11
1.4 Теория бинарных столкновений 14
1.5 Активные столкновения 17
1.6 Применимость теории столкновений к реакциям в растворах..... 25
1.7 Кинетические уравнения и константа скорости реакции 26
1.8 Принцип независимости протекания реакций 27
1.9 Молекулярность ипорядок реакции 28
1.10 Вычисление констант скоростей 29
1.11 Реакции нулевого порядка..... 30
1.12 Реакции первого порядка..... 31
1.13 Реакции второго порядка ……..... 34
1.14 Реакции п-го порядка 36
1.15 Методы определения скорости и порядка реакции…….. 36
2. Оборудование для проведения спектрометрических исследований 38
3. Лабораторная работа «Определение константы скорости иодирования анилина»..... 42
4. Кафедра информационных технологий топливно-энергетического комплекса 46

АННОТАЦИЯ

Настоящее пособие содержит описание лабораторной работы "Определение константы скорости иодирования анилина", выполняемой бакалаврами II, III и IV курсов, обучающимся по направлениям подготовки бакалавров "Техническая физика" и "Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии". Работа выполняется в рамках лабораторного практикума, соответствующему курсам "Молекулярная физика и спектроскопия" и "Физико-химические методы исследования". Курсы рассчитаны на 1 семестр, состоящий из двух модулей.

Методические указания содержат краткое описание теоретических основ химической кинетики и описание лабораторной работы "Определение константы скорости иодирования анилина" с формой представляемого отчета.

Методическое пособие состоит из двух частей. Первая часть содержит краткий курс основ химической кинетики, вводятся основные понятия кинетики, дается краткое описание теоретических основ, на которых базируется исследование механизмов химических реакций. Дается понятие об элементарном акте химической реакции и теоретических основах химической реакционной способности. Дается краткое описание основных физико-химических методов определения параметров химических процессов (параметр порядка, константы скорости химической реакции).

Вторая часть пособия посвящена описанию лабораторной работы и знакомит студентов с основами работы на спектрофотометре СФ–26, методами приготовления растворов и снятия спектров пропускания, обработки экспериментальных данных и получения основных кинетических характеристик из фотометрических данных.

Подача материала рассчитана на освоение студентами математического аппарата химической кинетики, понимания связи наблюдаемых эффектов со строением вещества, взаимосвязи структура вещества– свойства– реакционная способность.

В результате освоения предложенного курса студенты должны получить навыки и умения работы на простейших спектрофотометрах, способность самостоятельно проводить сложные физико-химические исследования.

ВВЕДЕНИЕ

Область химии, в которой рассматриваются скорости, механизмы химических процессов и факторы, влияющие на них, называются химической кинетикой. Кинетикой химических реакций называется учение о закономерностях, управляющих скоростью течения данного процесса в зависимости от различных условий его протекания, учение о скоростях химических реакций. Содержание химической кинетики составляют два основных раздела: формально математическое описание скорости реакций без учета механизма самой реакции (математическое описание процесса в целом, так называемая формальная кинетика) и учение о механизме химического взаимодействия как теория химической кинетики. Последнее является основным и наиболее существенным в кинетике. Скорость процесса химического взаимодействия зависит от условий, в которых протекает реакция. В соответствии с тем, в какой фазе протекает реакция, различают кинетику газовых реакций, кинетику реакций в растворах (в жидкой фазе) и кинетику реакций в твердой фазе. В зависимости от того, в каких системах протекают реакции, они могут быть гомогенными и гетерогенными. Гомогенными называются реакции, протекающие в однородной среде (например, в смеси реагирующих газов или в растворе). Гетерогенными называются реакции, протекающие в неоднородной среде, на поверхности соприкасающихся взаимодействующих веществ, находящихся в разных фазах (например, в твердой и жидкой, газообразной и жидкой, и т.д.). Кроме того, реагенты и продукты реакции могут находиться в различных фазах, что является специальным случаем так называемых топохимических реакций.

В системах, в которых протекает последовательно несколько процессов, скорость всего процесса в целом определяется наиболее медленной стадией, так называемой скоростьопределяющей стадией химической реакции. Если определяющей стадией является акт химического взаимодействия и физические процессы подвода и отвода компонентов реакции не влияют на ее скорость, то такие реакции определяются как протекающие в кинетической области. В этом случае величина скорости химической реакции определяется термодинамикой и кинетическими законами различных стадий самого химического процесса. В то же время встречаются реакции, в которых определяющей стадией является подвод реагирующих веществ, а не сам акт химического взаимодействия. Подвод реагентов может контролироваться диффузией реагентов, тогда говорят, что процесс протекает в диффузионной области. В этом случае скорость всего процесса будет определяться законами диффузии. Существуют и многочисленные переходные случаи.

Значение химической кинетики возрастает в связи с интенсификацией производства. Получение новых материалов с заданными

свойствами возможно лишь при знании механизмов химических процессов, объясняющих полноту и скорость превращения веществ. Кинетические данные необходимы для расчета химической аппаратуры и автоматизации управления ею, создания новых и совершенствования существующих технологических процессов, выбора конструкционных материалов. Наряду с этим химическая кинетика имеет и большое научное значение, так как она дает общие методы выяснения механизмов химических реакций, начиная от обычных химических превращений до процессов метаболизма живых организмов.

Целью лабораторной работы «Определение константы скорости иодирования анилина» является привитие студентам навыков работы со спектрофотометром СФ–26, обучение способам определения концентраций спектрофотометричеким методом и обработки кинетических данных.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

1.1. СТЕХИОМЕТРИЯ. ПОНЯТИЕ ОБ ЭЛЕМЕНТАРНОМ АКТЕ РЕАКЦИИ

Химическую реакцию принято записывать в форме стехиометрического уравнения. Это уравнение представляет собой простейшее отношение числа молекул реагентов и продуктов и является, следовательно, количественным соотношением между исходными реагентами и продуктами реакции. В общем случае химическую реакцию можно записать :

$$aA + bB = dD, \qquad (1)$$

где A и B – исходные реагенты; D – продукт реакции; a, b, d – стехиометрические коэффициенты.

Обратимыми в химической кинетике называются такие реакции, которые одновременно и независимо протекают в двух направлениях, прямом и обратном, но с различными скоростями. Для обратимых реакций характерно, что через некоторое время после их начала скорости прямой и обратной реакции становятся равными и наступает состояние химического равновесия.

Все химические реакции обратимы, но при определенных условиях некоторые из них могут протекать только в одном направлении до практически полного исчезновения исходных продуктов. Такие реакции являются необратимыми. Обычно необратимыми бывают реакции, в которых хотя бы один продуктов реакции выводится из сферы реакции (в случае реакции в растворах – выпадает в осадок или выделяется в виде газа), или реакции, которые сопровождаются большим положительным тепловым эффектом. В случае ионных реакций реакция является практически необратимой, если в результате нее образуется очень малорастворимое или малодиссоциируемое вещество.

Рассмотренное здесь понятие обратимости реакции не совпадает с понятием термодинамической обратимости. Обратимая в кинетическом смысле реакция в термодинамическом смысле может протекать необратимо. Для того, чтобы реакцию можно было назвать обратимой в термодинамическом смысле, скорость прямого процесса должна бесконечно мало отличаться от скорости обратного процесса, и, следовательно, процесс в целом должен протекать бесконечно медленно.

Однако нельзя считать, что стехиометрическое уравнение правильно отражает механизм молекулярного процесса между реагентами. Так, разложение пятиокиси азота в газовой фазе:

$$2\ N_2O_5 \rightarrow 4\ NO_2 + O_2$$

значительно более сложный процесс, чем следует из приведенного уравнения. Механизм этого процесса:

1. $N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$ (медленно)

2. $N_2O_5 + N_2O_3 \leftrightarrow 2\ N_2O_4$ (быстро)

3. $2\ N_2O_4 \leftrightarrow 4\ NO_2$ (быстро)

Таким образом, любая реакция является совокупностью большого числа элементарных актов. Элементарный акт – это единичный акт взаимодействия частиц, в результате которого образуются новые частицы. Простой реакцией называется реакция, состоящая из одних и тех же элементарных актов. Сложная реакция представляет собой совокупность различных элементарных актов. Скорость всего процесса определяется скоростью самой медленной стадии (1), которая называется лимитирующей стадией.

Реакции протекающие в одну сторону можно классифицировать следующим образом:

а) по порядку уравнения для скорости реакции – по порядку реакции. Порядком реакции называется сумма показателей степеней в кинетическом уравнении реакции.

б) по числу частиц, принимающих участие в элементарном акте- по молекулярности реакции.

Порядок и молекулярность реакции совпадают только в случае простых реакций. Протекающих в соответствии с уравнением реакции. В подавляющем большинстве случаев, даже у сравнительно простых реакций, молекулярность реакции и ее порядок не совпадают. Объясняется это тем, что стехиометрическое уравнение реакции, описывающие процесс в целом, не в состоянии отразить истинного механизма реакции, протекающей, как правило, в особенности у сложных реакций, через ряд последовательных стадий.

1.2. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ФАКТОРЫ ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ.

Основной величиной химической кинетики является скорость химической реакции. За скорость химической реакции принимают величину, пропорциональную производной от количества реагирующего от времени (т.е. величину, характеризующую изменение количества вещества к единице

времени). Скорость химической реакции определяется изменением данного компонента в единицу времени в единице объема:

$$v = \pm 1/V \; dn/dt, \qquad (2)$$

где n – число молей данного компонента, V – объем, t – время.

Необходимым условием взаимодействия химических веществ является столкновение их молекул. Очевидно, что скорость химического взаимодействия должна определяется числом столкновений различных молекул в единицу времени. Вероятность столкновения молекул различных веществ друг с другом пропорциональна концентрации этих веществ, поэтому скорость реакции должна быть пропорциональна концентрациям реагирующих веществ.

Если в ходе реакции объем постоянен во времени, то:

$$v = \pm dc/dt, \qquad (3)$$

где $c = n/V$ – объемная концентрация.

Различают среднюю $\bar{U}$ и истинную скорости v химической реакции. Средняя скорость – изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени:

$$\bar{U} = -\Delta c / \Delta t. \qquad (4)$$

Истинная скорость:

$$v = \lim_{\Delta t \to 0} \bar{U}$$

то есть

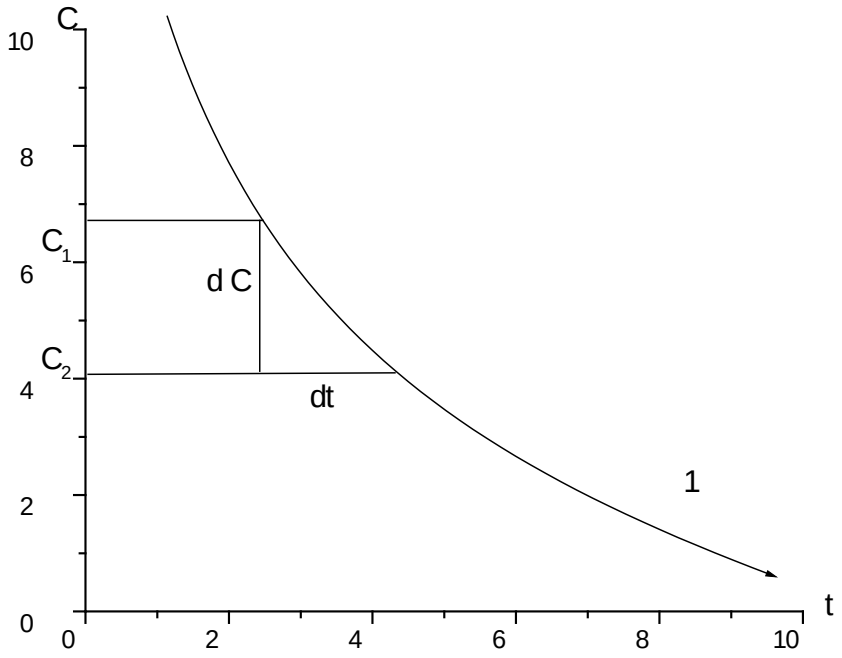
$$v = -dc/dt. \qquad (5)$$

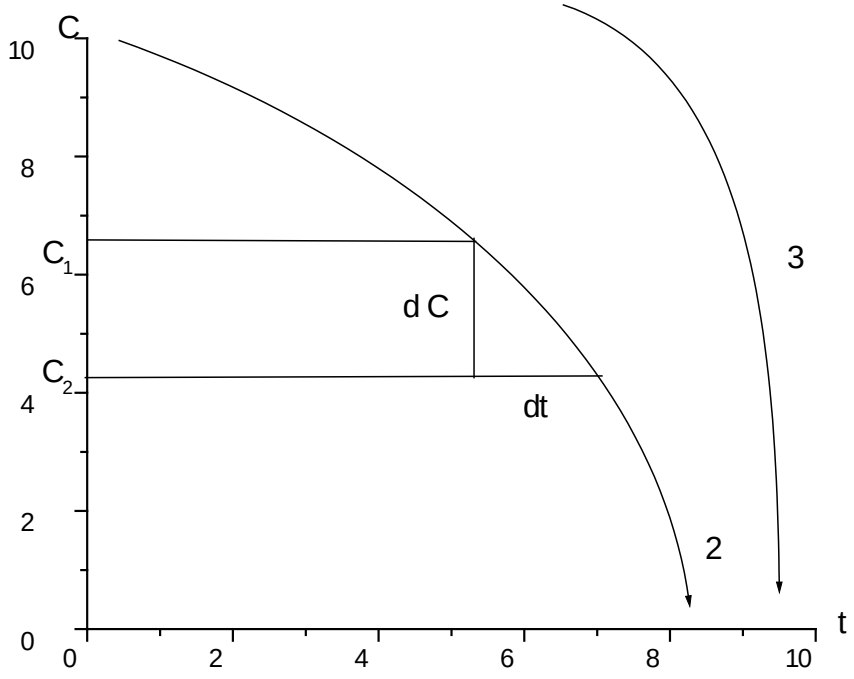
Скорость реакции всегда положительна. Если измерять скорость по продуктам реакции, то она представит собой прибыль концентрации этих веществ в единицу времени; при измерении скорости по исходным веществам – убыль концентрации. Обычно скорость находят по изменению концентрации исходных веществ, поэтому в уравнения стоит знак минус.

На Рис. 1 представлены зависимости изменения концентрации исходных веществ от времени для реакций различных типов.

Как видно из рассмотрения характера зависимости $c = f(t)$ (см. Рис. 1,а) средняя скорость

$$\bar{U} = c_2 - c_1 / t_2 - t_1 = -\Delta c / \Delta t \qquad (6)$$





1 – зависимость изменения концентрации во времени для реакции, протекающей в однородной среде, например, реакция инверсии тростникового сахара (скорость реакции уменьшается с течением времени)

2 – автоматическая реакция, ее скорость возрастает с течением времени, например реакция иодирования ацетона

3 – реакция, протекающая со взрывом

Рисунок 1. Изменения концентрации в процессе реакции.

Истинная скорость реакции v представляет собой тангенс угла наклона, образованного осью времени и касательной, проведенной к кривой изменения концентрации, в данный момент времени. Скорость химической реакции зависит от следующих факторов: *природы реагирующих веществ; концентрации реагирующих веществ; температуры; присутствия катализатора или ингибитора и их концентрации (для гомогенного катализа); для реакций в растворах – от природы растворителя; для фотохимических реакций – от энергии квантов света; для электрохимических реакций – от потенциала электрода.*

Обычно при повышении температуры скорость химической реакции увеличивается. Однако, встречаются, и такие реакции (обычно, среди тримолекулярных) у которых скорость реакции уменьшается с ростом температуры.

Влияние температуры на скорость химической реакции количественно может быть охарактеризовано, в узком интервале температур, величиной температурного коэффициента. У многих реакций в растворах, при комнатной температуре, а также у ряда реакций в газовой фазе, протекающих при более высокой температуре (но не более чем при $100^{o}C$) повышение температуры на $10^{o}C$ вызывает возрастание скорости реакции в 2 – 4 раза (правило Вант – Гоффа). Увеличение скорости реакции в 2 – 4 раза при увеличении температуры на $10^{o}C$ не может быть объяснено только увеличением числа столкновений молекул за счет увеличения их средней скорости движения с температурой. Это может быть объяснено только с позиций теории активных столкновений Аррениуса.

1.3. ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ АРРЕНИУСА

Большие величины температурного коэффициента скорости реакции, а также несоответствие между общим число столкновений реагирующих молекул и скоростью реакции позволили шведскому ученому Сванте Аррениусу сформулировать его теорию активных столкновений. Подсчеты показывают, что если бы все столкновения молекул реагирующих веществ вызывали реакции, то реакций либо совершенно не могло бы быть, либо они протекали бы с огромной (взрывной) скоростью.

Так, например, в реакции

$$2HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$$

при T = 700K общее число столкновений в секунду в одном кубическом сантиметре равно примерно 2×10^{28}, и если бы все сталкивающиеся молекулы реагировали, то при давлении в 1 *ат* реакция практически заканчивалась бы за время 10^{-10} сек. В действительности реакция протекает в $5{,}5 \times10^{16}$ раза медленнее. Это указывает на то, что только незначительная часть

столкновений молекул реагирующих веществ приводит к реакции. Согласно Аррениусу, всякая реакция протекает через промежуточную стадию, связанную с образованием особого состояния молекулы – ее активной формы.

Нормальные молекулы ↔ Активные молекулы ↔ Продукт реакции

Первая стадия на этой схеме протекает гораздо быстрее второй, так что процесс протекания реакции между нормальными и активными молекулами все время сохраняет равновесие. Эта схема Аррениуса используется до сих пор, но под активными молекулами понимают не особую изомерную форму молекул, а обычные молекулы, обладающие повышенной энергией. Иными словами, первая стадия схемы Аррениуса есть не что иное, как отражение наличия статистического равновесия между молекулами со средней и повышенной энергией.

К равновесию между нормальными и активными молекулами можно применить термодинамическое уравнение изохоры химической реакции:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \tag{7}$$

где K – это константа равновесия реакции превращения обычных молекул в активную форму, ΔH– это энтальпия образования активных молекул из нормальной формы, так называемая теплота активации. Принимая, что теплота активации не зависит от температуры, мы можем проинтегрировать уравнение изохоры процесса активации и получить выражение для константы равновесия этого процесса:

$$\ln K = B - \frac{\Delta H}{RT}, \tag{8}$$

где B – постоянная интегрирования.

Как уже отмечалось, только малая доля столкновений молекул приводит к реакции. Поэтому концентрация активных молекул мала и составляет лишь ничтожную долю от всех молекул. Следовательно, можно не учитывать изменение концентрации молекул с обычной энергией, связанной с переходом их в активное состояние и считать, что концентрация инертных молекул равна общей концентрации молекул реагирующего вещества, т.е. равна c. Эта концентрация молекул c не зависит от температуры. Поэтому. Если принять, что $c = const$ и учесть, что концентрация активных молекул $c_a = K_c$, то после дифференцирования получим:

$$\frac{d\ln c_a}{dT} = \frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \tag{9}$$

откуда

$$c_a = Be^{-\frac{\Delta H}{RT}} . \qquad (10)$$

Процесс активации молекул обычно протекает гораздо быстрее процесса химического взаимодействия, поэтому именно эта, наиболее медленная стадия процесса (химическое превращение), и будет в этом случае определять скорость реакции в целом:

$$v = \frac{dc_a}{dt} = k_a c_a = k_a Kc , \qquad (11)$$

здесь k_a константа скорости взаимодействия активных молекул. Если выразить концентрацию активных молекул как функцию температуры, то используя уравнение (9), получим:

$$v = k_a c_a = k_a Be^{-\frac{\Delta H}{RT}} = k_e c ; \qquad (12)$$

здесь $k_e = k_a Be^{-\frac{\Delta H}{RT}}$ есть экспериментально определяемая константа скорости реакции, следовательно

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} . \qquad (13)$$

Уравнение (13) является уравнением Аррениуса в дифференциальной форме. Хотя уравнение Аррениуса по форме тождественно с уравнением изохоры, не следует забывать разницу в смысловом значении k_e и K. Уравнение Аррениуса показывает зависимость константы скорости реакции от температуры и справедливо только в случае, когда химическая реакция протекает значительно медленнее процесса установления статистического равновесия.

Экспоненциальный вид зависимости константы скорости реакции от температуры объясняет большие величины температурных коэффициентов скоростей реакции.

Из уравнения (13) следует, что температурный коэффициент скорости реакции будет тем меньше, чем выше энтальпия активации и тем меньше, тем выше температура реакции. Таким образом, из уравнения Аррениуса следует, что правило Вант – Гоффа не является строгим. Появление правила Вант – Гоффа во многом объясняется тем, что в 19в. экспериментально обычно изучались реакции, у которых энтальпия активации меняется в сравнительно узких пределах (20 – 40 ккал/ моль). При этом

температуры, при которых изучались эти реакции, были относительно невысоки (273–700К), температурный же интервал относительно узким. С понижением температуры скорость реакции сильно падает, доходя в некоторых случаях практически до нуля.

В качестве примера можно привести реакцию разложения иодистого водорода, которая происходит с измеримой скоростью при 280°С. При 100°С скорость этой реакции резко падает, период полупревращения составляет 3×10^6 лет. При температуре 0°С период полураспада иодистого водорода составляет уже 10^{17} лет, т.е. реакция практически не идет, хотя система не находится в термодинамическом равновесии. Процесс может происходить, он термодинамически не запрещен. Но этому препятствует энергетический барьер (большое значение ΔH). В подобных случаях система находится в состоянии ложного равновесия и, достигая этого состояния самопроизвольно, перейдет с преодолением энергетического барьера в состояние истинного равновесия.

1.4. ТЕОРИЯ БИНАРНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ

Химическая кинетика исследует только неравновесные состояния, процессы и системы, в которых протекают химические превращения. В обратимых реакциях кинетика изучает стадии процесса до наступления состояния равновесия. Даже в тех случаях, когда химическое равновесие невозможно (по термодинамическим основаниям), для любого момента времени существует статистическое равновесие между молекулами, т.е. равновесное распределение молекул по энергиям. Рис. 2 схематически показывает максвелл – больцмановское распределение молекул по энергиям. Молекулы, энергия которых больше энергии активации (заштрихованная область на Рис.2) являются реакционноспособными и могут участвовать в реакции. Реакция протекает именно благодаря наличию таких молекул. Под энергией активации понимают минимальное значение суммарной энергии сталкивающихся молекул, которая обеспечивает протекание между ними реакции.

Активация молекул осуществляется путем соударения молекул и обмена энергией между ними. Само протекание реакции, возможность ее осуществления, связано со столкновениями только активных частиц. Столкновения как неактивных, так и активных частиц, как правило, бывают парными (бинарными), так как вероятность тройных соударений крайне мала. Теория соударений основана на двух предпосылках:

а) наличие в ансамбле активных молекул, возникающих при столкновениях неактивных молекул в соответствии с законами статистического распределения энергии

б) протекание реакции возможно только в результате столкновения активных молекул

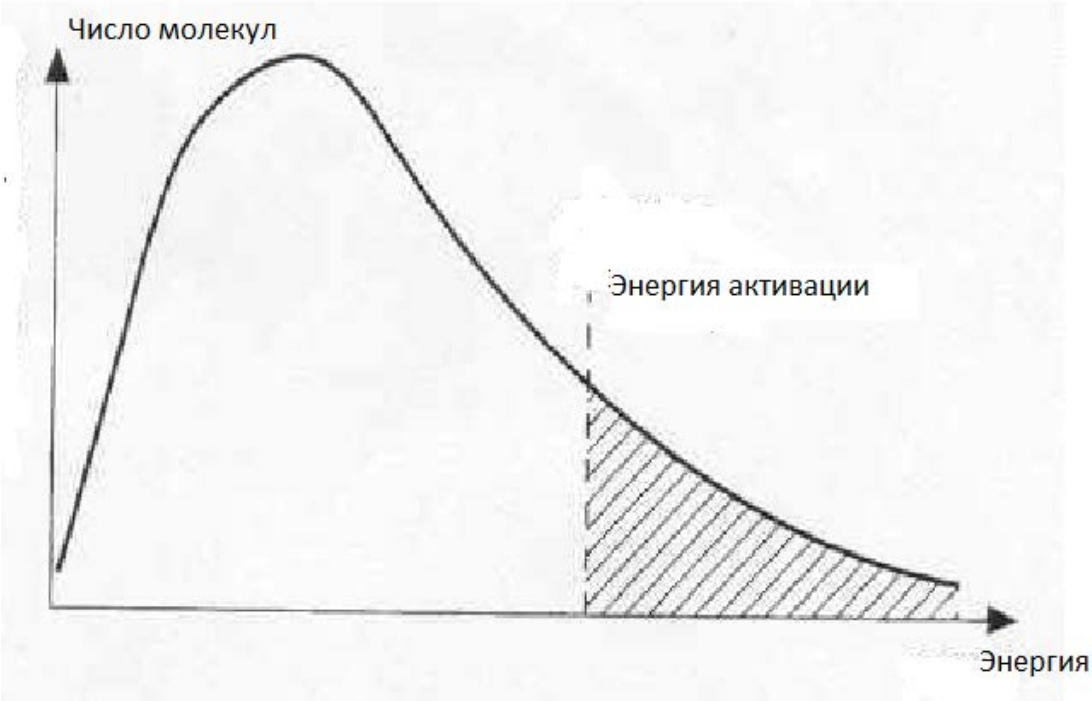


Рисунок 2. Распределение Максвелла–Больцмана.

В реакциях могут встретиться два случая:

а) активированными частицами являются молекулы с избыточной энергией (т.е. энергия их столкновения больше либо равна энергии активации). Активные и неактивные молекулы сосуществуют в максвелл – больцмановском равновесии. Скорость реакции значительно меньше скорости релаксации (процесса восстановления равновесия в распределении молекул по энергиям). В этом случае скорость химической реакции будет определяться концентрацией активных молекул, которую можно вычислить основываясь на законах статистической физики.

б) активными частицами являются химические частицы, для протекания химической реакции между которыми практически не нужна энергия активации (в силу их малой химической устойчивости). К таким частицам относятся свободные радикалы, ионы, отдельные атомы (за исключением атомов благородных газов). В этом случае образование активных частиц происходит не путем перераспределения энергии в статистическом ансамбле, а за счет других процессов, связанных с подводом энергии извне: ионизации, диссоциации, образования свободных радикалов за счет фотохимических процессов и т.д. Схематически этот процесс может быть представлен так:

инертные молекулы ↔
активные частицы + инертные молекулы↔
продукты реакции + инертные молекулы

В таких реакция концентрация активных частиц в процессе реакции может значительно превосходить при данной температуре равновесную.

Скорость реакции здесь больше скорости релаксации. При этом активные частицы могут возникать за счет самой реакции (энергии отдельных ее стадий), так что законы статистического распределения оказываются неприменимыми к процессу в целом. Этот механизм применим к цепным процессам, например к реакциям полимеризации.

Теория столкновений рассматривает только первый тип реакций. Выводы теории столкновений применимы и для цепных реакций, однако объяснить механизм этих процессов только базируюсь на этом подходе невозможно.

Конечной задачей теории бинарных соударений является вычисление константы скорости реакции. Константа скорости реакции непосредственно связана с числом столкновений активных молекул. Так как активные и неактивные молекулы находятся в статистическом равновесии, доля активных молекул будет определяться температурой системы. Следовательно, зная величину доли активных молекул и общее число столкновений, определяемое концентрацией реагирующих веществ, можно вычислить число активных соударений. Первой задачей теории бинарных соударений и является вычисление общего числа столкновений частиц в единице объема в единицу времени.

Из кинетической теории газов следует, что общее число столкновений молекул газа равно:

$$z = 2\frac{\nu_1\nu_2}{\sigma_{12}}\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} r_{12}^2 \quad . \tag{14}$$

Число активных соударений z_a равно:

$$dz = z_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \quad , \tag{15}$$

здесь ν_1 и ν_2 – число молекул первого и второго сорта, заключенных в единицу объема; σ_{12} – коэффициент симметрии, так $\sigma_{12} = 2$ если молекулы одинаковые и $\sigma_{12} = 1$ если молекулы, участвующие в соударении разные; r_{12} – сумма радиусов сталкивающихся частиц; μ – приведенная масса, определяемая как:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2};$$

m_1 и m_2 – массы молекул, участвующих в реакции; k – постоянная Больцмана; ε_* – энергия активации, рассчитанная на одну молекулу.

1.5. АКТИВНЫЕ СТОЛКНОВЕНИЯ

Суммарная энергия двух сталкивающихся частиц складывается из кинетической энергии их движения и их внутренней энергии (колебательной, вращательной, электронной). Рассмотрим столкновение двух частиц без учета их внутренней энергии. Значением внутренней энергии можно пренебречь в тех случаях, когда реакция происходит непосредственно в момент столкновения. Кинетическая энергия в этих случаях непосредственно расходуется на энергию разрыва реакционно-чувствительных связей, т.е. тех связей, разрыв или ослабление которых непосредственно приводит к осуществлению реакции, а не ее перераспределению по другим связям. Такие реакции происходят при столкновении простых молекул, состоящих из небольшого числа атомов. Такие реакции протекают по бимолекулярному механизму. Кинетическая энергия движения двух равна сумме кинетических энергий их относительного движения и движения центра тяжести. Кинетическая энергия движения центра тяжести не может перейти в энергию разрыва связи. Энергия связи атомов в молекуле не может изменяться от того, с какой скоростью движется в пространстве центр тяжести молекулы. Поэтому при столкновении двух частиц химическое превращение может зависеть только от кинетической энергии их относительного движения.

Определим зависимость между числом столкновений, кинетическая энергия относительного движения которых превышает заданное значение (число активных столкновений), и константой скорости бимолекулярной реакции. При этом рассмотрим два случая:

а) активными столкновениями будем считать только такие, при которых составляющая кинетической энергии относительно движения вдоль линии центров превышает требуемое значение (пороговое значение энергии активации химической реакции)

б) активными столкновениями будут считаться такие столкновения, у которых вся кинетическая энергия относительного движения превышает заданное значение

Рассмотрим сначала первый случай. Число столкновений в единице объема в единицу времени, для которых составляющая кинетической энергии относительного движения вдоль линии центров превышает заданное значение ε_*, дается уравнением (15). Число столкновений с энергией, заключенной в пределах ε_9 , $\varepsilon_0 + d\ \varepsilon_0$ найдем, продифференцировав уравнение (15). Число столкновений с составляющей кинетической энергии вдоль линии центров, лежащей в интервале ε_9 , $\varepsilon_0 + d\ \varepsilon_0$ равно:

$$dz_0 = z\ e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} d\varepsilon_0 \big/ kT \ , \ \varepsilon_0 = 1/2\mu R^2 \ ,$$

где R – составляющая относительной скорости вдоль линии центров сталкивающихся частиц.

Обозначим через f долю столкновений, завершающихся химическими превращениями. При этом данную долю будем рассчитывать от общего числа столкновений, для которых составляющая кинетической энергии вдоль линии центров лежит в пределах ε_9 , $\varepsilon_0 + d\,\varepsilon_0$. Величина f есть функция энергии и природы молекул. Если умножить это число на число общих столкновений молекул, получим число столкновений, у которых составляющая кинетической энергии заключена в пределах ε_9 , $\varepsilon_0 + d\,\varepsilon_0$ и которые заканчиваются химическими превращениями. После того как мы проинтегрируем это выражение по всем возможным значениям энергии, достаточным для осуществления реакции (от ε_9 до ∞), получим число столкновений в единице объема в единицу времени, которые завершаются химическими превращениями, т.е. получим величину скорости химической реакции

$$v = \frac{dv_1}{dt} = z\int_{\frac{\varepsilon_0}{kT}}^{\infty} f e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\, d\varepsilon_0 \Big/ kT \qquad (16)$$

Величина z пропорциональна произведению $v_1 v_2$, следовательно уравнение (16) применимо к реакциям, протекающим по второму порядку.

Чтобы произвести интегрирование уравнения (16), необходимо знать вид зависимости $\boldsymbol{f}$ от ε_9. То есть, надо знать вид зависимости f от величины кинетической энергии относительного движения ε_9 , угла разлета молекул при столкновении Θ, и состояния молекул – их внутренней энергии. Так как вид функциональной зависимости f от ε_9 неизвестен, то интегрирование выражения (16) можно выполнить только принимая определенные допущения о зависимости f от ε_9. Правильность этих предположений можно проверить только сопоставляя результаты вычислений с экспериментальными данными. Примем следующие допущения:

а) каждое соударение, при котором составляющая кинетической энергии относительного движения вдоль линии центров превышает некоторое минимальное значение ε_9, заканчивается химическим превращением. Это предположение равносильно утверждению о том, что кинетическая энергия относительного движения при столкновении полностью переходит в колебательную энергию по месту избранных химических связей, в результате чего химические связи либо разрываются, либо ослабляются настолько, что протекание химической реакции становится возможным. Подобное предположение является справедливым для простых молекул. Однако в случае сложных молекул, число химических связей у которых велико, возможно такое перераспределение полученной энергии по ансамблю связей, что молекула оказывается дезактивированной (происходит ее стабилизации, хотя локальная температура молекулы повышается).

б) примем, что f не зависит от состояния молекулы, т.е. ее внутренней энергии, но зависит от величины составляющей кинетической

энергии относительного движения вдоль линии центров ε_9. При этом если $\varepsilon_9 < \varepsilon_*$, то $f = 0$, если $\varepsilon_9 \geq \varepsilon_*$, то $f = \alpha$, где α– постоянная величина, являющаяся долей таких сталкивающихся активных частиц, которые претерпевают химические превращения.

Найдем константу скорости химической реакции, отнесенную к одной молекуле:

$$k_2 = \frac{dv_1}{dt}\frac{1}{v_1 v_2} = \frac{z\alpha}{v_1 v_2}\int_{\frac{\varepsilon_0}{kT}}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} d\varepsilon_0 \Big/ kT = \frac{z\alpha}{v_1 v_2} e^{-\frac{\varepsilon_{*0}}{kT}} =$$

$$= \frac{2r_{12}^2}{\sigma_{12}}\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_{*0}}{kT}}$$

Если в реакции принимают участие обе сталкивающиеся молекулы, то коэффициент симметрии $\sigma_{12} = 1$, независимо от того, сталкиваются различные или одинаковые молекулы.

Так, например, как для прямой, так и обратной реакции

$$H2 + Br2 \leftrightarrow 2HBr$$

$\sigma_{12} = 1$.

Следовательно,

$$k_2 = 2\alpha r_{12}^2\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_{*0}}{kT}}$$

Это же выражение можно записать в виде:

$$k_2 = PT^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_{*0}}{kT}},$$

где коэффициент P содержит все множители, не зависящие от температуры. Найдем зависимость скорости химической реакции от температуры:

$$\ln k_2 = \ln P + \frac{1}{2}\ln T - \frac{\varepsilon_*}{kT},$$

ε^* – величина, постоянная для данной реакции, от температуры не зависит, поэтому

$$\frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{1}{2}T - \frac{\varepsilon_*}{kT^2} = \frac{E + 1/2RT}{RT^2}, \qquad (17)$$

где R – газовая постоянная.

Сопоставление формулы (17) с уравнение Аррениуса (9) показывает, что в рассматриваемом случае энтальпия активации (величина, которая определяется экспериментально) связана с энергией активации следующим образом:

$$\Delta H = E_* + ½ RT$$

Теперь рассмотрим второй случай. Предположим, что химическим превращением завершаются только те столкновения, при которых вся кинетическая энергия относительно движения является большей некоего минимального значения ε*. Число столкновений, для которых кинетическая энергия относительного движения заключена в пределах ε, ε + dε , найдем, продифференцировав общее число столкновений, для которых вся кинетическая энергия столкновения превышает или равна энергии активации ε*. Число таких столкновений равно:

$$z_a^{'} = ze^{-\frac{\varepsilon_*}{kT^2}}\left(\frac{\varepsilon_*}{kT} - 1\right)$$

После дифференцирования получим

$$dz_a^{'} = ze^{-\frac{\varepsilon}{kT^2}}\frac{\varepsilon}{kT}\frac{d\varepsilon}{kT}$$

Как и ранее примем, что f = 0, если ε < ε_*, $f = \alpha^{'}$, если ε ≥ ε_*, где $\alpha^{'}$ постоянная величина. Тогда скорость реакции

$$\frac{dv_1}{dt} = z\int_{\frac{\varepsilon^*}{kT}}^{\infty}\alpha^{'}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,\varepsilon/kT\,d\varepsilon/kT$$

и константа скорости

$$k_2 = \frac{dv_1}{dt}\frac{1}{v_1v_2} = \frac{z\alpha^{'}}{v_1v_2}\int_{\frac{\varepsilon_*}{kT}}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,\varepsilon/kT\,d\varepsilon/kT = \frac{z\alpha^{'}}{v_1v_2}\left|e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\left(\varepsilon/kT + 1\right)\right|_{\frac{\varepsilon}{kT}}^{\infty} = e^{-\frac{\varepsilon_{*0}}{kT}} =$$

$$= \frac{z\alpha^{'}}{v_1v_2}\left(\left(\varepsilon/kT + 1\right)\right)e^{-\frac{\varepsilon_{*0}}{kT}}$$

Обычно, ε_* >> kT, поэтому

$$k_2 \approx 2\alpha^{'}r_{12}^2\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{½}\varepsilon_*/kT\,e^{-\frac{\varepsilon_{*0}}{kT}}\ ; \qquad (18)$$

или это уравнение можно переписать в иной форме

$$k_2 = PT^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon *}{kT}} \qquad (19)$$

Здесь множитель P содержит все независящие от температуры величины. Найдем зависимость константы скорости от температуры

$$\ln k_2 = \ln P + \tfrac{1}{2} \ln T - \frac{\varepsilon_*}{kT}$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \tfrac{1}{2} T + \frac{\varepsilon_*}{kT^2} = \frac{E - 1/2RT}{RT^2} \qquad (20)$$

и $\Delta H = E_* + ½\, RT$

Из сопоставления уравнений (15) – (19) видно, что как для константы скорости реакции, так и для ее температурного коэффициента получаются различные выражения в зависимости от исходных предпосылок.

Формулы (18) и (19) выражают константы скорости реакции и их зависимость от температуры при условии, что активация молекул при столкновениях осуществляется при участии трех поступательных степеней свободы. В формулах (16) и (17) принимается, что активация молекул при столкновениях происходит только в результате лобового столкновения при вкладе одной степени свободы поступательного движения (по линии центров молекул).

В соответствии с этим энтальпия активации равна $\Delta H = E_* - ½\, RT$, а во втором случае на две степени свободы (на величину RT, так как каждая степень свободы движения дает вклад равный ½ RT) больше и $\Delta H = E_* + ½\, RT$.

Для определения того, что именно следует понимать под активными столкновениями, сопоставим результаты расчетов по формулам (15) – (19) с экспериментальными данными. В результате опыта можно определить значения константы скорости реакции, ее зависимость от температуры (т.е. рассчитать энтальпию активации) и диаметров участвующих в реакции молекул. Из этих данных можно рассчитать значения энергии активации и величины r_{12}. Таким образом, в выражениях (15) и (18) единственной неизвестной величиной является доля молекул, претерпевающих химические превращения, т.е. величины α и $\alpha^э$.

Вычислим эти величины для модельной бимолекулярной реакции, например для реакции разложения иодистого водорода.

$$2HJ \rightarrow H_2 + J_2$$

Примем для иодистого водорода $r_{12} = 2{,}5 \times 10^{-8}$ см.

$$\mu = \frac{m^2}{2m} = \frac{1}{2}\frac{128}{6{,}06\times10^{23}}$$

В интервале температур 550-790К эта реакция протекает в газовой фазе и может быть описана как реакция второго порядка. В этом температурном интервале зависимость константы скорости от температуры может быть выражена любой из приведенных ниже эмпирических формул:

$$k_2 = 3\times10^{-12}\times T^{\frac{1}{2}}\times e^{-\frac{22000}{T}} \qquad \text{(а)}$$

или

$$k_2 = 2\times10^{-9}\times T^{-\frac{1}{2}}\times e^{-\frac{22000}{T}} \qquad \text{(б)}$$

Эмпирические формулы (а) и (б) по характеру зависимости константы скорости от температуры идентичны формулам (15) и (17). Поэтому, вычисленное значение константы скорости можно сравнить с полученной из любой из этих эмпирических формул. Для удобства сопоставим формулу (15) с (а), и, соответственно, (17) с (б).

Итак, начнем наши вычисления.

$$3\times10^{-12}\times\alpha T^{\frac{1}{2}}\times e^{-\frac{22000}{T}} = 3\times10^{-12}\times T^{\frac{1}{2}}\times e^{-\frac{22000}{T}}$$

отсюда $\alpha = 1$; как было отмечено ранее, при вычислении следует принять $\sigma_{12} = 1$.

Вычислим теперь константу скорости по другой паре уравнений. Для температуры 700К.

$$\frac{\varepsilon_*}{kT} = \frac{22000}{700} = 30, \text{ т.е. } \varepsilon^* > kT,$$

$$7{,}5\times10^{-8}\alpha' T^{-\frac{1}{2}}\times e^{-\frac{22000}{T}} = 2\times10^{-9}T^{-2\frac{1}{}}\times e^{-\frac{22000}{T}}$$

В этом случае $\alpha' = 1/37$.

Таким образом, если в качестве активных столкновений принимать такие, при которых составляющая кинетической энергии относительного движения вдоль линии центров превышает заданные значения, то каждое такое соударение завершается химическим превращением ($\alpha = 1$). Если же в качестве активных соударений принимать такие, у которых вся кинетическая энергия относительного движения больше либо равна энергии активации, то к

химической реакции приводит только какая-то часть из этих соударений, т.е. не все соударения окажутся активными ($\alpha < 1$).

Аналогичный результат получается, если сопоставить вычисленные и экспериментальные значения константы скорости и для других бимолекулярных реакций с участием простых молекул, как, например:

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HJ$$

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$

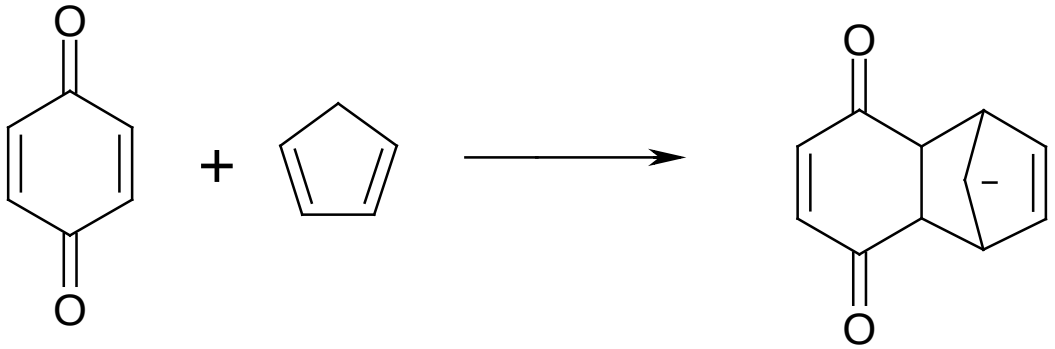
$$2Cl_2O \rightarrow 2Cl_2 + O_2$$

$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + 0_2$$

$$2NO_2Cl \rightarrow 2NO_2 + Cl_2$$

Поэтому под активными соударениями понимают такие и только такие, при которых составляющая кинетической энергии относительного движения вдоль линий центров сталкивающихся молекул превышает некоторую величину ε^*, называемую энергией активации. Следовательно, константа скорости бимолекулярной реакции может быть рассчитана по формуле (15), если принять значение $\alpha = 1$.

Расчет показывает, что в реакциях с участием простых молекул величины константы скорости, вычисленные по уравнению (15) удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными. В некоторых случаях, однако, величина α оказывается во много раз меньше единицы (ее значение составляет порядка 10^{-5}). Обычно это наблюдается в тех случаях, когда для осуществления реакции необходимо выполнить определенные пространственные условия. Например, подобный эффект наблюдается при циклоприсоединении пентадиена к гидрохинону (реакция Дильса-Альдера):



В связи с тем, что константа скорости, вычисленная по уравнению (15) оказывается иногда больше, чем экспериментальная, в уравнение (15) вводится дополнительный множитель *P*, так называемый *стерический коэффициент* или *стерический фактор*. Стерическим фактором этот

коэффициент называется не потому, что только пространственные препятствия являются единственной причиной расхождения между вычисленными и экспериментальными значениями константы скорости. Пространственные препятствия являются исторически первым объяснением необходимости введения дополнительного множителя в уравнение (15), но не единственным возможным. Необходимость введения в ряде случаев дополнительного множителя P в уравнение константы скорости реакции объясняется теорией переходного состояния. С учетом этого обстоятельства уравнение для константы скорости примет вид:

$$k_2 = Pbe^{-\frac{E}{kT}} \qquad (21)$$

Здесь P стерический фактор, величина которого колеблется для разных реакций в пределах 1– 10^{-9}.
Коэффициент b выражается как:

$$b = \frac{z}{v_1 v_2} = 2r_{12}^2 \left(\frac{2\pi kT}{\mu} \right)^{1/2}$$

Для реакций, в которых участвуют молекулы простого строения, величина P обычно равна единице, и уравнение (21) превращается в:

$$k_2 = be^{-\frac{E}{kT}} \qquad (22)$$

1.6. ПРИМЕНИМОСТЬ ТЕОРИИ СТОЛКНОВЕНИЙ К РЕАКЦИЯМ В РАСТВОРАХ

Теория столкновений исходит из двух предпосылок:

а) частицы, из которых состоит система, находятся в беспорядочном поступательном движении;

б) между частицами отсутствует взаимодействие– притяжение или отталкивание).

Оба эти предположения, будучи справедливыми для газов при давлении порядка нескольких атмосфер и менее, совершенно неприменимы к жидкостям. Тем не менее, по формулам теории бинарных соударений можно вычислить константы скоростей бимолекулярных реакций в растворах. Это основано на том, что энергия внутренних колебаний молекулы не зависит от движения молекулы в целом, так что принципиальные выводы теории бинарных соударений применимы и к расчетам констант мономолекулярных реакций в растворах. Следовательно, теорию бинарных соударений можно применять и к реакциям в растворах.

При изучении реакций в растворах можно пользоваться уравнениями, дающими общее число столкновений и число активных столкновений и формулами (12 – 14). Применение теории бинарных соударений ограничено необходимостью выполнения тех условий, которые положены в основу вывода числа столкновений в жидкости, а именно:

а) размеры и форма молекул растворенного вещества не должны отличаться от размеров и форм молекул растворителя, в противном случае нельзя говорить о сферических ячейках, стенки которых состоят из молекул.

б) должны отсутствовать силы специфического взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя; раствор должен подчиняться законам идеального раствора (либо не слишком отдаляться от него).

в) скорость реакции при взаимодействии в условиях отсутствия идеального смешения компонентов в жидкой фазе не должна быть очень велика, иначе она будет определяться диффузией, а не химическим превращением.

Строго говоря, перечисленные выше условия не выполняются в реальных растворах. В растворах неизбежно взаимодействие растворитель – растворенное вещество с формированием сольватных оболочек, наличием кластеров молекул, растворение иногда сопровождается диссоциацией молекул растворенного вещества либо конформационными изменениями в нем и т.д. Все это приводит к отклонению раствора от идеальности. Теория не в состоянии установить допустимые степени отклонения в реальных растворах от базовых предпосылок рассматриваемой теории. Поэтому вопрос о практической применимости теории бинарных соударений к растворам можно решить только путем сопоставления теоретических расчетов с экспериментальными данными.

1.7. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ И КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ.

Уравнения, выражающие связь между скоростью реакции и концентрациями реагирующих веществ, называются кинетическими. Зависимость скорости реакции от концентрации была постулирована в законе действия масс: *скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

Это положение впервые было сформулировано Гульдбергом и Вааге в 1867 г.

В общем случае скорость реакции, протекающей по уравнению

$$aA + bB = dD$$

где a, b, d – стехиометрические коэффициенты, может быть выражена уравнением:

$$v = k\, c_A^{\,n}\ c_B^{\,m} \qquad (23)$$

Коэффициент пропорциональности k называется константой скорости. Из уравнения (23) следует, что $k = v / c_A^{\,n}\ c_B^{\,m}$, т.е. $k = v$ при $c_A = c_B = 1$. Таким образом, константа скорости представляет собой скорость при единичных концентрациях реагирующих веществ, поэтому ее называют также удельной скоростью реакции. Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость реакции (за исключением концентрации). Кроме того, константа скорости реакции не зависит от времени. Поэтому различные реакции сравнивают между собой по величинам констант скоростей. Численное значение константы скорости зависит от выбора единиц времени и концентрации, ее размерность определяется порядком реакции.

Уравнение (23) было обосновано Пфаундлером с использованием законов молекулярно-кинетической теории в год открытия закона.

Если в системе происходят химические акты, в результате которых образуются не только продукты реакции, но и исходные вещества, то такие реакции называются *двусторонними*. Для таких реакций закон действующих масс должен быть записан в форме:

$$v = v_1 - v_2 = k_1 c_1^a c_2^b - k_{-1} c_3^c c_4^d\,, \qquad (24)$$

где c_3,c_4 и c, d – концентрации и стехиометрические коэффициенты для продуктов реакции. При термодинамическом равновесии $v_1 = v_2$, тогда из (24) путем несложных преобразований получаем уравнение (25):

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\overline{c_3^{-c}}\ \overline{c_4^{-d}}}{\overline{c_1^{-a}}\ \overline{c_2^{-b}}} = K_c\,, \qquad (25)$$

где $\hat{c}$– это равновесные концентрации, а K_c- это концентрационная константа равновесия. Большинство химических реакций являются сложными и включают несколько стадий (либо параллельных процессов), каждая из которых может быть моно-, би- или тримолекулярной. В этом случае зависимость скорости реакций от концентрации реагентов может описываться весьма сложными уравнениями и закон действующих масс не может быть применен для описания хода процесса в целом. Тем не менее, этот закон часто используют для описания сложных реакций, при этом в качестве значений степеней при концентрациях реагентов используют значения, полученные подбором. В этом случае закон действующих масс записывается в виде:

$$v = k_1 c^{n1} c_2^{n2} - k_{-1} c_3^{n3} c_4^{n4}\,; \qquad (26)$$

где показатели степени n_i называются порядком реакции по данному реагенту, а сумма порядков всех реагентов называется порядком реакции. Уравнение

(26) называется кинетическим уравнением реакции. Следует подчеркнуть, что в данном случае порядок реакции по i – реагенту не равен его стехиометрическому коэффициенту в химическом уравнении сложной реакции. Этот параметр весьма сложным образом связан с молекулярностью стадий, через которые протекает данная реакция. Этот параметр может быть определен только экспериментально. Он может принимать целые, дробные и отрицательные значения; может быть равным нулю.

Уравнение вида (26) не является общей формой кинетического уравнения для сложной реакции. Бывают случаи, когда зависимость скорости образования продуктов реакции не может быть описана степенной функцией.

1.8. ПРИНЦИП НЕЗАВИСИМОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ

Число элементарных актов химических превращений по сравнению с числом столкновений молекул в единице объема невелико, при этом время одного столкновения составляет порядка 10^{-11}с. Это позволяет принять как постулат, что каждое столкновение происходит независимо друг от друга, а следовательно, независимо происходят и элементарные акты химических реакций. Поэтому, если в системе происходят одновременно несколько элементарных реакций (стадий), то каждая из них следует тем же закономерностям, с той же скоростью, как и в отсутствии других реакций при тех же концентрациях реагентов и температуре. В этом состоит *принцип независимости протекания реакций*. Из этого принципа вытекает важное следствие. Если в системе происходят несколько элементарных реакций или стадий одной сложной реакции с участием одного итого же компонента, то изменение концентрации этого компонента будет определяться алгебраической суммой скоростей каждой стадии, умноженных на стехиометрические коэффициенты этого компонента на каждой стадии:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_i n_s v_s \qquad (27)$$

Это уравнение и закон действующих масс дают возможность для сложной реакции записать систему дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентрации каждого вещества, каждого реагента (в том числе и промежуточных веществ) с течением времени.

Закон действующих масс и принцип независимости протекания химических реакций лежит в основе теории формальной кинетики химических реакций – раздела, который изучает зависимость скорости реакций от концентраций реагентов. Задачей формальной кинетики является выяснение количественной связи между скоростью реакции и концентрацией реагентов в форме системы дифференциальных или алгебраических уравнений. Именно это обстоятельство обуславливает широкое применение компьютеров при кинетических исследованиях.

1.9. МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ И ПОРЯДОК РЕАКЦИИ

Молекулярностью реакции называется наименьшее число частиц, принимающее участие в элементарном акте реакции. Число молекул образующихся частиц не имеет значение.

Для простой реакции

$$aA + bB = dD$$

кинетическое уравнение имеет вид

$$v = k\, c_A^{\,n}\ c_B^{\,m},$$

где $n = a$, $m = b$. В этом случае показатели степени при концентрациях в кинетическом уравнении совпадают со стехиометрическими коэффициентами, и их сумма определяет молекулярность реакции, т.е. $a + b$. Молекулярность реакции всегда целое число. Различают реакции:

1. Мономолекулярные
2. Бимолекулярные
3. Тримолекулярные

Последний случай редок, поскольку вероятность одновременного столкновения трех молекул мала.

Таким образом, термин «молекулярность» предназначен для описания процессов, происходящих в одну элементарную стадию. Если реакция сложная, то установление молекулярности необходимо для каждой элементарной стадии.

В большинстве случаев показатели степеней при концентрациях в кинетическом уравнении не совпадают со стехиометрическими коэффициентами реакции, т.е. $a \neq n$, $b \neq m$. Сумма показателей степеней при концентрациях в кинетическом уравнении называется порядком реакции.

Различают общий порядок реакции ($n + m$) и частные порядки (n – порядок реакции по веществу A и m – порядок реакции по веществу B). Если порядок реакции равен единице, то реакцию называют реакцией первого порядка, если двум – второго порядка, трем – третьего порядка. Порядок реакции, как и константа скорости, являются важнейшими характеристиками реакции. В зависимости от порядка реакции кинетические уравнения для расчета константы скорости реакции различны. Порядок реакции является чисто эмпирической величиной и определяется экспериментально. Только для простой реакции, протекающей в один элементарный акт, порядок совпадает с молекулярностью, так как стехиометрическое уравнение правильно отражает истинный механизм такой реакции. Прохождение реакции сложным путем (в несколько стадий) является одной из причин расхождения между порядком реакции и ее молекулярностью. Иногда и в случае простой реакции порядок

реакции не совпадает с ее молекулярностью. Например, бимолекулярная реакция инверсии тростникового сахара

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{HCl} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

сахар глюкоза фруктоза

кинетически оказывается реакцией первого порядка, так как концентрация воды в реакционной смеси берется в избытке и в ходе реакции практически не меняется, т.е.

$$v = kc_{H2O}\, c_{сахар},$$

где $kc_{H2O} – const$

Подобного рода реакции называют псевдомономолекулярными.

1.10. ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ

Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия и концентрации катализаторов и – в растворах– от природы растворителя. Все это делает константу скорости химической реакции важнейшей характеристикой процесса, которая весьма точно описывает его свойства и позволяет осуществлять классификацию различных процессов по характерным для них константам скоростей реакций. Константы скорости реакций вычисляют из опытных данных с помощью кинетических уравнений.

Важным видом представления экспериментальных данных являются кинетические кривые. Эти кривые изображают экспериментальные зависимости концентрации выбранного реагента от времени. Вид этих кривых может быть весьма разнообразным. Касательные к этим кривым позволяют определить скорость химической реакции в данный момент времени. Понятно, что скорость химической реакции постоянно меняется, так как меняется концентрация реагентов.

Сложные реакции подразделяют на одновременные или параллельные, последовательные и сопряженные (каталитические). Каталитические реакции, как и цепные, можно рассматривать, как последовательные с периодом индукции (ожидания) и с чередованием активных частиц.

1.11. РЕАКЦИИ НУЛЕВОГО ПОРЯДКА

По нулевому порядку идут реакции, скорость которых не зависит от концентрации реагирующих веществ. Это многие фотохимические реакции, а также реакции разложения на поверхности твердого катализатора, в которых скорость всей реакции определяется нехимической стадией (например, диффузией). Для реакций нулевого порядка кинетическое уравнение имеет вид

$$V = -dc/dt = k$$

Разделим переменные $-dc = k\,dt$. Проинтегрируем правые и левые части:

$$\int_{co}^{c} dc = k\int_{to}^{t} dt,$$

где c_o – концентрация в момент времени $t = 0$; c – концентрация в момент времени t.
Тогда $c_0 - c = kt$,
откуда

$$K = c_0 - c / t \text{ (конц.• время}^{-1}\text{)} \qquad (28)$$

Зависимость $c = c_0 - kt$ графически представляет собой прямую (Рис. 3, прямая 1), где $tg\,\alpha = -k$.

1.12. РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Примером может служить реакция инверсии тростникового сахара. В общем виде реакции этого типа можно записать как:

$$A_1 \rightarrow A_2 + A_3 + \ldots$$

Для реакции первого порядка кинетическое уравнение имеет вид (имеется в виду, что объем системы постоянный)

$$v = -dc/dt = kc,$$

где c– это концентрация реагента A_1.

Разделив переменные и проинтегрировав, имеем:

$$-\int_{c_0}^{c} \frac{dc}{c} = k\int_{0}^{t} dt$$

отсюда

$$ln\ c_0 / c = kdt \ \ и\ k = 1/t\ ln\ c_0 / c \quad (время^{-1})$$

Графическая зависимость $ln\ c = ln\ c_0 - kt$ представляет собой прямую (см. Рис 3. прямая 2), где $tg\ \alpha = -k$.

Если потенцировать полученное уравнение, то получим выражение, описывающие зависимость концентрации реагента от времени в явном виде.

$$c = c_0 e^{-kt} \tag{29}$$

Уравнение (29) показывает, что концентрация реагента в мономолекулярной реакции экспоненциально уменьшается со временем. Аналогично изменяется и скорость реакции:

$$v = kc = kc_0 e^{-kt}$$

Если ввести переменную $x = c_0 - c$, где x – количество реагента А, прореагировавшего в единице объема к данному моменту времени, то выражение для скорости реакции можно переписать в виде:

$$\frac{dx}{dt} = k(c_0 - x)$$

Если проинтегрировать это уравнение, будет получено выражение для расхода реагента с течением времени:

$$x = c_0\left(1 - e^{-kt}\right)$$

Набор полученных уравнений позволяет рассчитать концентрацию реагента, продуктов реакции, скорость реакции в любой момент времени, если известна константа скорости реакции (решить так называемую прямую задачу химической кинетики). Используя эти уравнения можно решить и обратную задачу, т.е. зная концентрацию реагента или скорость реакции в различные моменты времени выяснить возможность описания зависимости концентрации реагента в зависимости от времени уравнением первого порядка и рассчитать константу скорости, являющуюся кинетическим параметром этого уравнения. Для решения этой задачи напишем следующее уравнение:

$$ln\ c = ln\ c_0 - kt$$

Это уравнение в координатах $ln\ c - t$, как уже отмечалось, есть уравнение прямой. Используя метод наименьших квадратов для всего массива данных (или соответствующую функцию в программе Exel) легко найти значение k, погрешность при определении этой величины, а также подтвердить

правомерность применения уравнения первого порядка для описания кинетики данной реакции.
K вычисляется как:

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

В это уравнение подставляют соответствующие значения *c* и *t* и находят *k* для каждой экспериментальной точки. Если все найденные этим способом значения *k* колеблются около среднего значения, то считается, что кинетика реакции хорошо описывается уравнением первого порядка. Размерность *k* – это обратное время (c^{-1}), поэтому и численное значение константы скорости реакции первого порядка зависит от тех единиц, в которых измеряется время.

Благоприятным случаем для изучения кинетики реакции первого порядка является вариант, когда изменение концентрации можно контролировать каким-нибудь спектральным методом, например спектрофотометрически. В этом случае измеряют оптическую плотность исследуемого раствора (*D*). Пусть в момент времени $t = 0$ $D_0 = \varepsilon l c_0$, а в любой другой момент времени $D_t = \varepsilon l c_t$, тогда, выразив c_t и c_0 через *D*, получим:

$$c_t = D_t/\varepsilon l, \text{ а } c_0 = D_0/\varepsilon l.$$

Легко видеть, что:

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{D_0}{D_t}$$

Аналогичным способом можно использовать любое свойство системы *G*, пропорциональное концентрации, для расчета константы скорости:

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{G_o - G_\infty}{G_t - G_\infty}$$

где G_0 , G_t , G_∞ – свойство системы при $t = 0$, t и при $t \to \infty$, $G_0 - G_\infty$ - это изменение свойства системы за весь период реакции, а $G_t - G_\infty$ – это изменение свойства системы к моменту времени *t*. При выводе этого уравнения предполагалось, что исследуемое свойство в момент времени $t \to \infty$ обращается в ноль.

Часто в качестве кинетической характеристики реакций используют время полупревращения $t_{1/2}$, для разложения вещества называемое периодом полураспада, т.е. время, за которое исходная концентрация вещества уменьшается наполовину. Легко получить выражение (30):

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \qquad (30)$$

Из этого уравнения следует, что период полураспада в реакциях первого порядка не зависит от исходной концентрации распадающегося вещества и определяется только константой скорости этой реакции. Это свойство реакций первого порядка используется в радиоуглеродном анализе, который позволяет определить возраст различных предметов, найденных при археологических раскопках.

Константа скорости перового порядка определяет также среднюю продолжительность жизни реагирующих молекул за время протекания реакции. Так как в процессе химической реакции одни молекулы реагируют практически сразу после ее начала, а другие доживают до самого конца процесса, их время жизни сильно различается. Средняя продолжительность жизни молекул τ во всех реакциях первого порядка равна обратной величине константы скорости данной реакции.

Уравнение первого порядка описывает не только скорость элементарных мономолекулярных реакций. Многие сложные реакции формально подчиняются кинетике реакций первого порядка. Хорошо известный пример– гидролиз этилацетата в воде.

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

Для подобных реакций это обусловлено тем, что при проведении реакции в водном растворе, концентрация воды практически не меняется (она находится в большом избытке), поэтому ее можно ввести в константу скорости:

$$V = kc_Ac_{H2O} = k'c_A$$

Такие реакции называются *псевдомономолекулярными.* По первому порядку протекают многие реакции разложения, изомеризации. Скорость реакции для большого числа различных процессов может быть формально описана уравнением реакции первого порядка с константой скорости, являющейся комплексным производным констант скоростей элементарных стадий.

1.13. РЕАКЦИИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

В общем виде реакции этого типа можно записать как:

$$A_1 + A_2 \rightarrow \text{продукты} \ \ldots$$

Кинетическое уравнение реакции второго порядка имеет вид

$$V = -dc/dt = kc_1c_2$$

В этом уравнении присутствуют три переменные. Для исключения одной их них, выразим концентрации c_1 и c_2 через количество прореагировавших A_1 и A_2 в единицы объема за время t. Это количество одинаково для обоих реагентов и может быть выражено как X.

при $t = 0$ $c_1 = c_{o1}$; $c_2 = c_{02}$
при $t > 0$ $c_1 = c_{o1} - x$; $c_2 = c_{02} - x$

Тогда уравнение примет вид:

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{01} - x)(c_{02} - x)$$

После того, как это уравнение было проинтегрировано в пределах от $t = 0$ до t, и от $x = 0$ до x получим:

$$\frac{1}{c_{02} - c_{01}} \ln \frac{(c_{02} - x)c_{01}}{(c_{01} - x)c_{02}} = kt$$

Решив это уравнение относительно k найдем:

$$k = \frac{1}{(c_{02} - c_{01})t} \ln \frac{(c_{02} - x)c_{01}}{(c_{01} - x)c_{02}}$$

Из полученного уравнения следует, что размерность k будет время $^{-1}$ ×концентрация$^{-1}$.

Для количества прореагировавшего вещества x получаем выражение вида:

$$x = c_{02} \frac{1 - e^{-k(c_{02} - c_{01})t}}{\frac{c_{02}}{c_{01}} - e^{-k(c_{02} - c_{01})t}}$$

Если начальные концентрации реагентов равны, то уравнение значительно упростится.

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2$$

или для x

$$\frac{dx}{dt} = k(c_0 - x)^2$$

если проинтегрировать это уравнение от при $t = 0$ до t, получим

$$c = c_0 \frac{1}{1 + kc_0 t}$$

Зависимость c_1 от t удобно выразить в линейной форме.

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$$

Отложив на оси ординат $1/c - 1/c_o$, а на оси абсцисс время t, получим прямую. Тангенс угла наклона этой прямой равен k (Рис.3).

Время полупревращения для реакции второго порядка составит:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{kc_0}$$

1.14. РЕАКЦИИ *n*-го ПОРЯДКА

Сложные реакции типа

$$A_1 + A_2 \rightarrow \text{продукты} \ \ldots$$

могут протекать по n – му порядку, при этом n может быть как целым, так и дробным числом.

Не рассматривая математический аппарат получения данной формулы, изменение концентрации в процессе реакции (при равных начальных концентрациях исходных веществ) можно описать следующей формулой:

$$c = \frac{c_0}{\left[1 + c_9^{n-1}(n-1)kt\right]^{\frac{1}{n-1}}}$$

Эта формула позволяет рассчитать концентрацию реагентов в любой момент времени, если известны k и n. Уравнение для времени полупревращения можно записать в виде

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)c_0^{n-1}}$$

1.15. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ И ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Измерение скорости реакции основано на определении концентрации одного из реагирующих веществ через различные промежутки времени от начала реакции. Изменение концентрации можно определить путем быстрого отбора проб и их анализа (например, титрованием). Либо по изменению физических свойств реагентов, зависящих от концентрации (угла вращения плоскости поляризации, электропроводности и т.д.). Для определения порядка реакции необходимо иметь экспериментальные данные об изменении концентрации реагирующих веществ со временем.

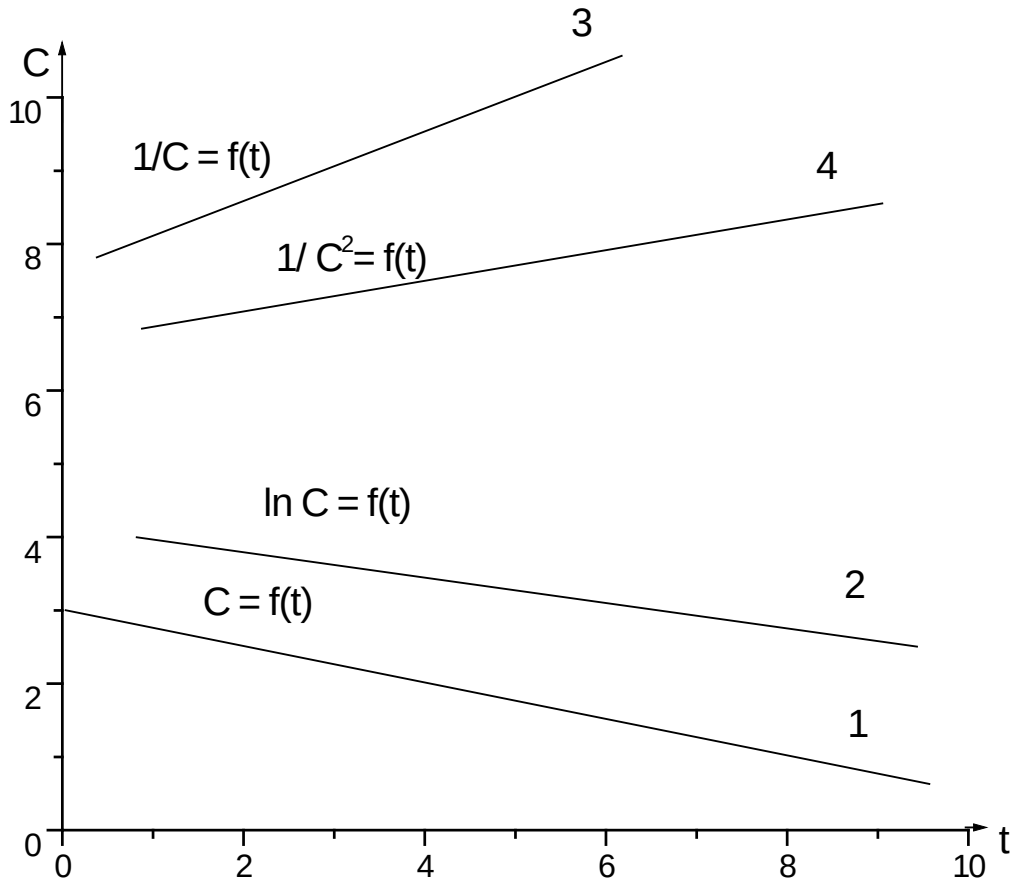


Рисунок 3 .Зависимость различных функций концентраций исходных веществ от времени для реакций различных порядков:

1 – нулевого

2 – первого
3 – второго
4 – третьего

1.15.1. МЕТОД ПОДСТАНОВКИ

Экспериментально определяют значения концентраций исходных веществ в различные моменты времени и подставляют в уравнение константы скорости реакции предполагаемого порядка (нулевого, первого, и т.д.) Если константа скорости сохраняет постоянство, то порядок соответствует данному кинетическому уравнению, если же наблюдается закономерное изменение («ход») константы скорости, то уравнение выбрано неправильно.

1.15.2. ГРАФИЧЕСКИЙ СПОСОБ

Экспериментальные значения концентраций реагирующих веществ наносят на графики с различными координатными осями: $c - t$; $\ln c - t$; $1 / c - t$; $1 / c^2 - t$. Порядок изучаемой реакции будет соответствовать тому уравнению, для которого точки на графике ложатся на прямую линию (см. Рис. 3).

2. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения физико-химических исследований необходимо получать данные о количественных характеристиках процессов, происходящих в исследуемой системе. Эти данные можно получить при исследовании взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Для кинетических исследований, прежде всего, необходимы количественные данные. Эти данные получают путем анализа интенсивности электромагнитного излучения, прошедшего через образец, или излученного им. Число методов, применяемых при физико-химических исследованиях достаточно велико.

К оптическим методам анализа (как качественного, так и количественного), работающих на анализе интенсивности оптического излучения (инфракрасного, видимого, ультрафиолетового диапазона) относятся такие методы как атомно-абсорбционный, эмиссионный спектральный, люминесцентный анализы, турбидиметрия, нефелометрия и фотометрический анализ. Фотометрический анализ подразумевает собой методы регистрации поглощения молекулами определенного компонента излучения в инфракрасной (ИК), видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях.

Фотометрический анализ включает в себя спектрофотометрию, фотоколориметрию и визуальную фотометрию, которую обычно называют колориметрией. В данной работе основным методом исследования выбрана спектрофотометрия. В качестве рабочего инструмента в данном методе

используется спектрометр. Спектрометр или спектрофотометр – это прибор, который позволяет разложить полихроматическое излучение в спектре в

Рисунок 4. Блок– схема спектрометра.

спектр по длинам волн. (Спектр – это зависимость какого-либо свойства от длины волны или частоты взаимодействующего с объектом излучения). Блок-схема спектрометра показана на Рис.4. Все спектрометры состоят из:

а) источник непрерывного излучения в интересующем диапазоне длин волн;

б) монохроматор для выделения узкого интервала длин волн из светового потока источника;

в) кювету для образца:

г) детектор (приемник) для превращения энергии излучения в электромагнитную энергию.

д) устройство для регистрации отклика детектора

Образец может устанавливаться до и после монохроматора. Устройство всех частей спектрометра (кроме регистрирующего устройства) определяется длиной волн рабочего диапазона.

2.1. Источник

Источник должен иметь достаточно высокую мощность излучения во всем рабочем диапазоне длин волн, однако эта характеристика ни у одного источника не постоянна. В видимой области в качестве источника обычно используют пампу накаливания с вольфрамовой нитью. Ее рабочий диапазон

составляет от 325 или 350 нм до 3 мкм, что обуславливает применение данной лампы в видимой, ИК– и УФ– областях. Максимум излучения пампы накаливания можно сдвинуть в сторону более коротких длин волн, увеличивая напряжение и, следовательно, температуру нити, но при этом сокращается срок службы лампы. Для питания лампы нужен стабильный регулируемый источник напряжения.

В УФ– области в качестве источника напряжения обычно используют водородные или дейтериевые газоразрядные лампы. С ними можно работать в диапазоне от 185 до 375 нм, причем дейтериевая лампа втрое превосходит по мощности водородную. Выходные окошки делают из кварца, так как обычное стекло сильно поглощает ультрафиолетовое излучение. Часто для отвода генерируемого лампой тепла используют водяное охлаждение.

Приведем рабочие диапазоны наиболее распространенных источников в видимой и УФ – областях.

а) импульсная ксеноновая дуга: 180 – 2500 нм

б) дейтериевая лампа постоянного тока: 185 – 2500 нм

в) дуга постоянного тока: 200 – 2500 нм

г) галогеновая лампа из кварцевого стекла с вольфрамовой нитью: 220 – 2200 нм

2.2. Монохроматоры

Монохроматор состоит из линз или зеркал для фокусировки излучения; входной и выходной щелей для ограничения нежелательного излучения, а также контролем за спектральной чистотой излучения, испускаемого монохроматором; диспергирующего элемента для разложения в спектр полихроматического излучения источника. Диспергирующим элементом может быть призма или дифракционная решетка. Также могут использоваться различные оптические фильтры для выделения излучения с определенной длиной волны.

Призмы. После прохождения электромагнитного излучения через призму его лучи отклоняются от оси входящего потока, так как показатель преломления для воздуха и материала призмы различен. Так как значение показателя преломления различно для разных длин волн (более короткие волны преломляются сильнее, чем длинные) полихроматическое излучение раскладывается в спектр по длинам волн после прохождения призмы. Поворотом призмы можно направлять излучение с определенной длиной волны на выходную щель, так, чтобы оно проходило через образец. Призмы вполне удовлетворительно работают в видимой и УФ– областях.

Дифракционные решетки. Дифракционная решетка состоит из большого числа параллельных штрихов (углублений), нанесенных на тщательно отполированную поверхность (например, алюминий). Для видимой и УФ– областей число штрихов должно составлять 7000 – 15000 на см. Штрихи служат центрами рассеяния для лучей, падающих на решетку. В

результате в спектре одного порядка получается равномерное смещение по длинам волн, т.е. наблюдается линейная дисперсия. Разрешающая способность решетки зависит от количества штрихов, причем разрешающая способность решетки выше, чем у призм. Кроме того, решетки можно использовать во всех спектральных диапазонах. Изготовление дифракционных решеток трудоемко, поэтому оригиналы очень дороги. С оригинальной решетки можно сделать много реплик. Для этого исходную решетку покрывают пленкой из эпоксидной смолы, смолу отверждают, и получают копию. Для улучшения отражающей способности копии ее поверхность алюминируют. Такие копии намного дешевле и используются в небольших недорогих приборах.

Пучок излучения из источника падает на поверхность дифракционной решетки под углом i к ее нормали и отражается под углом Θ. Расстояние между штрихами обозначим как d. Разность хода двух лучей, падающих под углом i равна $d \sin i$, а для отраженных лучей $d \sin \Theta$. Разность хода для падающего и отраженного лучей составляет $d (\sin i - \sin \Theta)$. Если эта разность равна целому числу длин волн, то в результате интерференции возникает яркое свечение. Соответствующее уравнение;

$$n\lambda = d (\sin i - \sin \Theta)$$

где n – это так называемый порядок спектра. Ясно, что если n растет, а длина волны во столько же раз уменьшается, то под тем же углом будут отражаться более короткие волны. Их следует отфильтровать до того, как они достигнут детектора. Для разложения в спектр полихроматического излучения дифракционную решетку поворачивают (меняют угол падения луча света из источника). Разрешающая способность решетки – это произведения числа штрихов на порядок. Таким образом, разрешающая способность больших решеток больше, чем для маленьких.

Интенсивность излучения, отраженного дифракционной решеткой, зависит от длины волны. При этом длина волны максимума интенсивности определяется углом, под которым излучение отражается от поверхности штриха решетки. Таким образом, штрихи решетки должны быть нанесены под определенным углом для конкретного диапазона длин волн, и решетка, изготовленная для УФ– спектрометра будет неэффективна для ИК– прибора.

Оптические фильтры. Для выделения излучения с определенными длинами волн используются оптические фильтры различных типов: узкополосные фильтры, фильтры с крутым срезом и интерференционные фильтры. Фильтры двух первых типов обычно делают из стекла; они содержат красители, которые поглощают все нежелательное излучение. Фильтры с крутым срезом поглощают все излучение до определенной длины волны и пропускают все более длинноволновое излучение.

Интерференционные фильтры состоят из двух слоев стекла, внутренние поверхности которых покрыты тонкой полупрозрачной металлической пленкой, и промежуточного слоя прозрачного материала типа

кварца или флюорита. Излучение, падающие на фильтр, подвергается интерференции, в результате через фильтр проходит только излучение с очень узким интервалом длин волн. Ширина полосы пропускания фильтра уменьшается, если интенсивность проходящего излучения увеличивается.

2.3. Кюветы для образцов

Кювета для образца (образцом в нашем случае служит раствор) должна быть прозрачна в диапазоне длин волн, в котором изучается образец. Для изготовления кювет используются те же материалы, что для оптических деталей.

Кюветы для спектрометров, работающих в видимой и УФ – области, обычно имеют толщину 1 см (!!! *Внутреннее* расстояние между параллельными стенками. !!!), хотя применяются кюветы разной толщины и объема. Материалом для кювет служат либо кварц, либо специальное оптическое стекло. В настоящее время все более широкое применение находят кюветы из пластмассы, которые обладают прозрачностью в видимой и УФ – областях, при этом являются значительно более дешевыми по сравнению со стеклянными и, особенно, кварцевыми кюветами.

2.4. Детекторы.

В качестве детекторов в видимом и УФ– диапазонах, обычно, используют фото элементы. Фотоэлемент состоит из излучающего катода и анода. Между ними подается высокое напряжение. Когда фотон попадает в окошко фотоэлемента и достигает катода, с катода выбивается электрон, который притягивается к аноду. В результате возникает электрический ток, который можно усилить и измерить. Отклик материала катода зависит от длины волны, поэтому для разных диапазонов спектра необходимы разные фотоэлементы.

Фотоэлектрические умножители (ФЭУ). ФЭУ состоит из фотоизлучающего катода, на который падает фотон, и ряда электродов (динодов), положительный потенциал которых при переходе к каждому последующему (от 50 до 90 В) все более увеличивается. Когда фотон попадает на фотоизлучающую поверхность, он выбивает первичный электрон. Этот электрон ускоряется по пути к первому диноду. Удар этого электрода о динод вызывает испускание многих вторичных электронов, которые, в свою очередь, ускоряются при движении к следующему диноду. Там каждый вторичный электрон выбивает другие электроны и т.д. (бывает до 10 стадий усиления). В конечном итоге все электроны попадают на анод. Выходной сигнал ФЭУ может быть дополнительно усилен.

Различные ФЭУ различаются по чувствительности в разных диапазонах длин волн. Были созданы ФЭУ, чувствительные только в УФ –

диапазоне (от 160 до 320 нм.) Они помогают снизить помехи от видимого света и удобны в качестве УФ детектора в недиспергирующих системах.

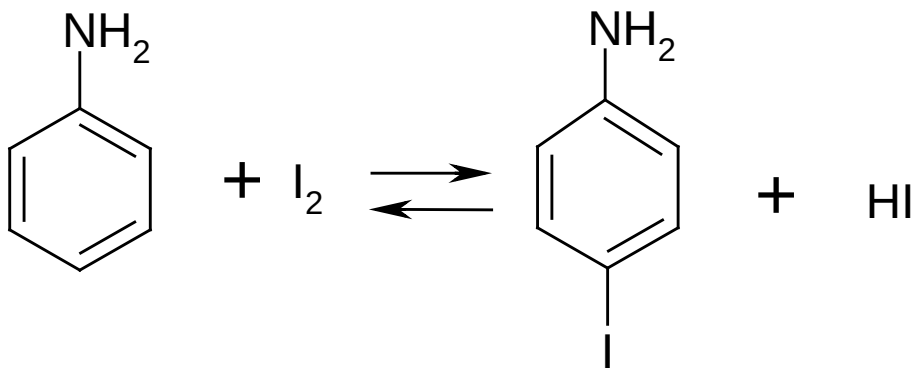
В спектрометрах, которые регистрируют одновременно весь спектр в качестве детекторов используют матрицы (линейки) фотодиодов. Линейка фотодиодов – это сотни фотодиодов, расположенных рядом с друг другом на одном монокристалле кремния (чипе). С каждым связано конденсаторное замыкающее устройство, которое собирает и интегрирует фототок, генерируемый при ударе фотона о фотодиод. Информация считывается путем периодической разрядки, которая занимает от 5 до 100 мс.

Спектрометры, в которых детекторами служат фотоэлементы (ФЭУ) называют спектрофотометрами, а соответствующие измерения спектрофотометрией. Более строго, спектрофотометр это спектрометр, который измеряет отношение мощностей двух лучей P/P_o, и поэтому может непосредственно регистрировать оптическую плотность.

3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ» РЕАКЦИИ ИОДИРОВАНИЯ АНИЛИНА

3.1 Описание работы

Иодирование анилина происходит в фосфатном буфере ($H_2PO_4^-$ + HPO_4^{2-}) преимущественно с образованием пара-иоданилина:



Реакция имеет второй порядок, следовательно,

$$-dC_I/dt = k\,C_A\,C_I\,,$$

где dC_I/dt – скорость реакции, моль/ (л·с); C_A *и* C_I – концентрация анилина и иода, моль/л, k – константа скорости реакции, л/ (моль·с).

При условии близости стехиометрических концентраций реагентов реакции график зависимости $1/D^{525}$ от t дает практически прямую линию

приблизительно до 50% превращения. Это позволяет использовать для определения величины k соотношение

$$1/D_t^{525} = 1/D_0^{525} + k\times C^0_A / D_0^{525} \times t\ ,$$

где D_t^{525} и D_0^{525} оптические плотности реакционной смеси при λ = 525 нм (область поглощения иода) в момент времени t и $t = 0$ соответственно; C^0_A – исходная концентрация анилина, моль/л; t – время, с.

Измерив значения D_t^{525} и построив график зависимости $1/D_t^{525}$ от времени, легко найти

$1/D_0^{525}$ (отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат) и, зная C^0_A , рассчитать величину k.

В настоящей работе предлагается определить константу скорости реакции иодирования анилина в среде фосфатного буфера при фиксированной концентрации компонентов буфера. Работу следует проводить компенсационным методом: в кювету сравнения поместить все компоненты реакционной смеси, кроме иода, тогда измеряемая оптическая плотность характеризует только поглощение иода.

3.2 Цель работы

Целью лабораторной работы является определение константы скорости реакции иодирования анилина путем мониторинга концентраций реагентов с помощью спектрофотометрического метода.

3.3 Приборы и материалы

Спектрофотометр СФ – 26, растворы исходных веществ, кюветы, стаканчики, пипетки на 1 мл, секундомер.

3.4 Работа на спектрофотометре СФ–26

1. Закройте фотоэлемент, поставив тумблер в положение «ЗАКР»
2. Установите рычаг для работы на лампе накаливания (340 – 1100 нм).
3. Включите тумблер «СЕТЬ», после чего должны загореться сигнальные лампы «СЕТЬ» и «Н». Стабильная работа спектрофотометра обеспечивается через 1 час после включения.
4. Установите требуемую длину волны, вращая рукоятку в сторону увеличения длин волн. Если при этом шкала повернется на большую величину, то возвратите ее назад на 3 – 5 нм и снова подведите к требуемому делению. Установите рукояткой «НОЛЬ» нулевое положение на шкале «ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ»

5. Откройте фотоэлемент, поставив рукоятку в положение «ОТКР».

6. Установите в держатель кюветы с раствором сравнения (чистый растворитель) и исследуемым раствором. !!! Закройте крышку камеры.

7. Установите в положение «1» – (измерение) раствор сравнение и рукояткой «ЩЕЛЬ) установите ноль на шкале «ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ»

8. Установите в положение «1» исследуемый раствор и снимите показания.

9. Выключение спектрофотометра производится тумблером «СЕТЬ»

3.5 Определение концентраций растворов с помощью электронной спектроскопии

Электронная абсорбционная спектроскопия широко используется в количественном анализе. В его основе лежит закон Бугера – Ламберта – Бера , связывающий интенсивности монохроматического светового потока , падающего на образец (I_0) и прошедшего через него (I), с характеристиками молекул поглощающего вещества и концентрацией его в образце:

$$I = I_0 \times 10^{-\varepsilon Cl},$$

где ε – молярный показатель поглощения (коэффициент экстинции), л / (моль·см); *C*– концентрация вещества, моль / л; *l*– толщина слоя образца (длина кюветы), см.

На практике используется не экспоненциальная форма записи закона Бугера – Ламберта – Бера, а логарифмическая:

$$D = lg\, I_0 / I = lg\, 1/ T = \varepsilon Cl,$$

где *D* – оптическая плотность образца, $T = I/I_0$ – его пропускание.

3.6 Порядок работы

1. Приготовить растворы исходных веществ в воде:
   а) 0,016 М раствор анилина;
   б) 0,48 М раствор KI;
   в) 0,32 М раствор KOH;
   г) 0,4 М раствор KH_2PO_4;
   д) 0,016 М раствор I_2 в 0,48 М растворе KI.
2. Включить спектрофотометр и подготовить его к работе, установив измеряемую волну поглощения 525 нм.

3. Приготовить раствор сравнения : налить в стаканчик по 1 мл растворов а), б), в) и г) ; перемешать , покачивая стаканчик; затем перелить смесь в кювету сравнения и поместить ее в держатель спектрофотометра.

4. Приготовить реакционную смесь: налить в стаканчик по 1 мл растворов а), в), г) и д), перемешать, перелить в кювету для образца и поместить кювету в держатель спектрофотометра. Раствор иода д) следует приливать последним, и сразу же включить секундомер.

5. Измерять оптическую плотность реакционной смеси относительно раствора сравнения на длине волны 525 нм через каждые 5 минут, отсчитывая время от момента введения иода в реакционную смесь.

6. Построить график зависимости $1/D_t^{525}$ от t и вычислить значение k.

Подготовка спектрофотометра СФ – 26 к работе

Спектрофотометр СФ – 26 предназначен для измерения коэффициентов пропускания жидких и твердых прозрачных веществ в области спектра от 190 до 1100 нм. В основу работы спектрофотометра СФ – 26 положен принцип измерения отношения двух световых потоков: потока, прошедшего через исследуемый образец, и потока, падающего на исследуемый образец.

3.7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Лабораторная работа оформляется в виде краткого отчета. Полученные экспериментальные результаты заносятся в таблицу по нижеприведенной форме, представляется график зависимости $1/D_t^{525}$ от *t*, указываются концентрации реагентов в исходном растворе. Рекомендуемая форма таблицы следующая.

D (оптическая плотность)			
t (время)			

ЛИТЕРАТУРА

1. Практические работы по физической химии/ Под.ред. К.П.Мищенко, А.А.Равделя, А.М.Пономаревой. СПб.: Профессия, 2002.- 384с.
2. Физическая химия/ Под.ред. К.С.Краснова. Кн.2. М.: Высшая школа,

2001.- 319с.
3. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1986.- 456.
4. Сайдов Г.В., Свердлова О.В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии. СПб.:Из.С.Петербургского унв.,1995.-236с.

4

В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

КАФЕДРА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА (КАФЕДРА ХИМИИ)

Кафедра химии входила в состав первых 14 кафедр ЛИТМО, сформированных в 1930 году. В 1930–1960 годах кафедра работала в рамках факультета Точной механики; в период деятельности Инженерно-физического факультета (ИФФ) с 1946 года по 1954 год кафедра входила в состав ИФФ. С 1933 года – кафедру возглавлял известный специалист в области оптического стекла профессор В.Г. Воано, позже – известный русский ученый-химик профессор С.А. Щукарев. С 1954 по 1972 год кафедру возглавлял доцент Г.С. Кошурников.

С момента второго рождения инженерно-физического факультета в 1976 г. кафедра химии вошла в его состав. В 1974–76 годы на кафедру были приглашены доценты И.К. Мешковский, О.С. Попков и Ю.П. Тарлаков из ЛТИ им. Ленсовета, А.Ф. Новиков из ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, затем В.И. Земский, а позднее В.Ф. Пашин – из ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Заведующим кафедрой был избран И.К. Мешковский. В те годы на кафедре была предложена новая учебная программа по курсу «Химия», которая базировалась на последних по тому времени достижениях науки и методики преподавания. На кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

В 1982 г. кафедра дополнительно подключилась к подготовке специалистов по технологии волоконной оптики и была переименована в кафедру “Физической химии, волоконной и интегральной оптики”.

Благодаря работам профессоров И.К. Мешковского, В.И. Земского, А.Ф. Новикова возникла научная школа в области фотоники дисперсных и нелинейных сред. Были созданы новые нано-композиционные оптические материалы на основе пористого силикатного стекла с внедренными в поры молекулами органических и неорганических веществ, на основе которых впервые были созданы активные элементы твердотельных перестраиваемых лазеров на красителях, а также разработан целый ряд волоконно-оптических и фотонных химических сенсоров.

В последующие годы сотрудники кафедры, прежде всего профессора Новиков А.Ф. и Успенская М.В., существенно переработали методику преподавания курса химии, адаптировав ее к активно внедрявшейся тогда в Университете системе дистанционного обучения. В результате, преподавание курса химии в Университете ИТМО вышло на новый более высокий уровень.

В дальнейшем на кафедре под руководством профессора М.В. Успенской активно развивалось научно-техническое направление в области химии и физики сорбирующих полимерных материалов и нанокомпозитов. В частности, на основе акриловых супервлагоабсорбентов разработан ряд новых материалов многофункционального назначения: сенсоры, жидкие линзы, раневые повязки, искусственные почвы для сельского хозяйства, огнестойкие конструкционные элементы и др.

В связи с этим в 2011 году данная кафедра (исторически – кафедра химии) позиционировала себя как отдельное структурное подразделение Национального исследовательского университета ИТМО в качестве кафедры “Информационных технологий топливно-энергетического комплекса”.

В связи с переходом отечественных предприятий на международные стандарты продукции, повышением требований к охране окружающей среды и внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга, с 2008 года в рамках направления «Техническая физика» кафедра проводит подготовку магистров и бакалавров по новой специальности «Приборы и процессы нефтепереработки и топливно-энергетических комплексов».

Кафедра осуществляет научные разработки совместно со многими отечественными и зарубежными фирмами и университетами.

В связи с увеличением производства и потребления продукции топливно-энергетического комплекса (ТЭК), развитием нефте- и газотранспортных систем, а также переходом отечественных предприятий на выпуск продукции по международным стандартам, ужесточением требований к охране окружающей среды и широким внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга кафедра с 2008 года осуществляет подготовку магистров и бакалавров по профилю «Физико-технические аспекты аналитического приборостроения».

Это включает в себя следующие разделы:

- Компьютерные комплексы для автоматизированного контроля физических, химических, механических, термических, реологических и некоторых других свойств нефтяного сырья и продуктов нефтепереработки;
- Встроенные микропроцессорные комплексы для управления технологическими процессами и измерением широкого круга параметров энергетических установок и систем энергоснабжения.
- Физико-математическое моделирование технологических процессов нефтепереработки и топливно-энергетического комплекса.

Решение поставленных задач требует привлечения современных методов исследования и использования широкого спектра новейшего оборудования, а также создания информационно-аналитических систем и комплексов различного профиля, адаптированных под специфические условия работы на предприятиях ТЭК.

Уникальная программа обучения сочетает фундаментальную подготовку в области информационных систем, физической оптики, молекулярной спектроскопии, аналитической и физической химии, компьютерной метрологии, общехимической технологии, автоматики, информатики.

В рамках специальных дисциплин изучаются приборы и методы контроля качества продукции и принципы построения автоматизированных анализаторных систем для предприятий ТЭК, нефтяной и химической промышленности.

Такие системы как основа информационных технологий контроля качества и мониторинга безопасности могут успешно применяться практически на всех предприятиях и лабораториях химического и нефтехимического профиля, а также в металлургической, пищевой и фармацевтической промышленности.

Выпускники кафедры имеют широкие перспективы трудоустройства в современных крупных компаниях ТЭК, таких как Роснефть, ПТК, Газпром, Киришинефтеоргсинтез, Лукойл, ТНК-ВР, а также на предприятиях и лабораториях пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

В настоящее время на кафедре трудятся 11 преподавателей, четверо из них являются докторами наук, профессорами, признанными на международном уровне, членами ученых советов в России и за рубежом.

Зуев Вячеслав Викторович

Определение константы скорости иодирования анилина.

Учебно-методическое пособие

авторской редакции
Редакционно-издательский отдел НИУ ИТМО
Зав. РИО Н.Ф. Гусарова
Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99
Подписано к печати
Заказ №
Тираж 100
Отпечатано на ризографе