

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____ А.Н. Дьяченко

« __ » _____ 2014 г.

В.В. Шагалов

**Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Химическая кинетика гетерогенных процессов»**

для студентов IV курса,

обучающихся по специальности 240501 «Химическая технология материалов
современной энергетики»

Томск 2014

УДК 544.4

ББК 24.5

Шагалов В.В.

Ш627 Кинетика окисления иодидов-ионов пероксидом водорода: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Химическая кинетика гетерогенных процессов» для студентов IV курса, обучающихся по специальности 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики» / В.В. Шагалов; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 32 с.

УДК 544.4

ББК 24.5

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром кафедры
химической технологии редких элементов ФТИ
«__»_____ 201_ г.

Зав. кафедрой ХТРЭ

доктор технических наук

_____ *А.Н. Дьяченко*

Рецензент

профессор кафедры ХТРЭ, д.т.н.

Оствальд Р.В.

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2014

© Шагалов В.В., 2014

Оглавление

Лабораторная работа №1. Кинетика окисления иодидов-ионов пероксидом водорода.	4
Выполнение опытов и расчеты.	5
Лабораторная работа 2 Излучение кинетики каталитических реакций на примере разложения перекиси водорода	9
Экспериментальная часть.....	12
Контрольные вопросы и задания.....	16
Лабораторная работа 3 Излучение кинетики каталитических реакций на примере разложения перекиси водорода	18
Цель и задачи работы.....	18
Теоретическое введение	18
Экспериментальная часть.....	22
Контрольные вопросы и задания.....	25
Лабораторная работа 4 Излучение кинетики каталитических реакций на примере разложения перекиси водорода	25
Цель работы:	25
Теоретическая часть.....	26
Экспериментальная часть.....	29
Ход работы:.....	30

Лабораторная работа №1.

Кинетика окисления иодидов-ионов пероксидом водорода.

Цель работы.

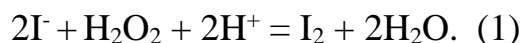
Целью работы является определение констант k , k' и порядка реакции по йодид-ионам α . Кроме того, необходимо рассчитать энергию активации:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k'_1}{k'_2},$$

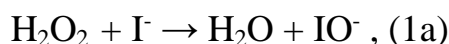
где k'_1 и k'_2 - константы скорости при температурах T_1 и T_2 .

Теоретическое введение.

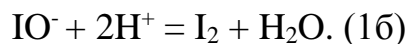
В водном растворе в кислой среде реакция протекает согласно уравнению:



Механизм реакции включает несколько стадий, первая из которых является лимитирующей:

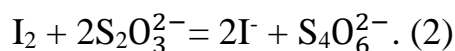


За ней следует вторая стадия, которая объединяет несколько быстрых реакций:



(Это не единственный из предложенных механизмов реакции). Кинетическое исследование проводится путем химического анализа образующегося молекулярного йода. Титрование избытком раствора тиосульфата натрия осуществляется внутри реакционного сосуда методом внутреннего титрования. В точке эквивалентности раствор приобретает голубую окраску из-за образования соединения йода с крахмалом. Голубой цвет возникает внезапно и сразу, через строго определенный период времени. Поэтому целая серия таких реакции известна под названием «химические» или «водные» часы.

Образующийся йод практически мгновенно реагирует с тиосульфатом:



Концентрация свободного йода очень мала. Время, прошедшее от момента добавления к раствору определенного количества тиосульфата до момента появления голубой окраски, равно времени расходования эквивалентного количества пероксида водорода в реакции с йодид-ионами. Как видно, йодид-ионы регенерируются при титровании. Поэтому концентрация I^- в ходе опыта не изменяется и равна начальной.

В кислотном буферном растворе кинетическое уравнение дается выражением:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k^I [H_2O_2] \cdot [I^-]^a. \quad (3)$$

Здесь k^I - константа скорости, a - порядок реакции по йодид ионам. Поскольку $[I^-] = \text{const}$, то, объединяя k^I с $[I^-]^a$, получим:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k [H_2O_2], \quad (4)$$

где k - константа скорости псевдопервого порядка,

$$k = k^I [I^-]^a. \quad (5)$$

Из уравнения (4) после интегрирования получим выражение для k :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[H_2O_2]^0}{[H_2O_2]}, \quad (6)$$

где $[H_2O_2]^0$ - начальная концентрация.

Обозначим V^∞ - объем раствора $Na_2S_2O_3$, пошедшего на титрование всего йода, а V - объем, израсходованный к моменту времени t . Тогда k можно рассчитать по формуле:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V^\infty}{V^\infty - V}, \quad (7)$$

поскольку $V^\infty \sim [H_2O_2]^0$ и $V^\infty - V \sim [H_2O_2]$.

Выполнение опытов и расчеты.

В небольшую колбочку налить 0,033 н раствор H_2O_2 (1мл 30 % H_2O_2 в 600 мл воды). В тщательно вымытый стакан емкостью 250 мл влить раствор, 5

мл 2 н H_2SO_4 и столько воды, чтобы после приливания раствора H_2O_2 объем реакционной смеси был равен 100 мл. Объемы растворов KI и H_2O_2 задаются преподавателем. Отметить температуру опыта.

Укрепить над стаканом бюретку с 0.05 н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Стакан поместить на магнитную мешалку. Прилить 1 мл титранта (механической пипеткой) и добавить 5 капель 0,5 % раствора крахмала. Затем влить в стакан H_2O_2 . Включить магнитную мешалку на 600 оборотов. В момент вливания H_2O_2 включить секундомер. При появлении стойкого синего окрашивания заметить время, быстро добавить 1 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (механической пипеткой) — вторую порцию — и записать время появления окраски. Такие операции повторить 6-8 раз при включенном секундомере.

Нужно постоянно следить за реакционным сосудом, так как окраска появляется внезапно. Нельзя пропускать время добавления очередной порции титранта. Чтобы лучше отличить окраску раствора, рекомендуется ставить стакан на белую бумагу.

При комнатной температуре реакция идет до конца довольно долго. Для нахождения V^∞ — суммарного объема раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование, реакцию ускоряют, добавляя 5 капель катализатора — насыщенного раствора молибдата аммония. Выделившийся йод оттитровывают, отсюда находят V^∞ . Титрование ведут только до обесцвечивания раствора. Не следует добиваться обесцвечивания осадка йодкрахмального комплекса, так как это может привести к перетитрованию.

Данные опыта и результаты расчетов заносят в таблицу:

Концентрация раствора KI	_____	моль/л
Объем H_2O_2	_____	мл
Температура опыта	_____	°C
Общий объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, V^∞	_____	мл

№ п\п	V _c , мл	Время t от начала момента реакции до появления окраски	V [∞] -V, мл	ln(V [∞] -V)	Константа скорости, k, с ⁻¹

Расчет k ведут по формуле (7), а также графически – на основании зависимости $\ln(V^\infty - V)$ от t (по наклону графика). Вычисляют k_{cp} , абсолютную ошибку.

Второй опыт проводят с вдвое меньшей или вдвое большей концентрацией I^- . Общий объем раствора (100 мл) и температура остаются прежними. Определяют константу скорости k , затем рассчитывают α - порядок реакции по йодид – иону:

$$\alpha = \frac{\lg k'' - \lg k'}{\lg [I^-]'' - \lg [I^-]'}, \quad (9)$$

где индексы ` и `` обозначают номер опыта. Формула (9) легко получается из формулы (5). Найденное значение округляют до ближайшего целого числа и принимают его в качестве параметра кинетического уравнения (3). Константу скорости k' вычисляют по уравнению (5) и, учитывая α , указывают ее размерность.

Третий опыт проводят при увеличении температуры на 20 °С. Определяют k и k' .

Оборудование и посуда.

Стакан на 250 мл.

Колба на 50 мл.

Мерный цилиндр на 100 мл.

Бюретка на 20 мл.

Мерный цилиндр на 10 мл.

Секундомер.

Механическая пипетка.

Магнитная мешалка с нагревом.

Реактивы.

0,1 н раствор KI – от 40 до 100 мл.

2 н раствор H_2SO_4 – 5 мл.

0,033 н раствор H_2O_2 – от 10 до 20 мл.

0,5 % раствор крахмала – 0,2 мл.

0,05 н раствор $Na_2S_2O_3$ – до 20 мл.

Насыщенный раствор молибдата аммония – 0,2 мл.

Лабораторная работа 2

Излучение кинетики каталитических реакций на примере разложения перекиси водорода

Цель и задачи работы

Цель работы – изучение кинетики гомогенно-каталитического и гетерогенно-каталитического разложения перекиси водорода. В задачи работы входят ознакомление с геометрическим методом изучения кинетики реакций, получение зависимости константы скорости от концентрации катализатора и определение константы равновесия реакции в гомогенно-каталитическом процессе, а также нахождение порядка реакции в процессе гетерогенно-каталитического распада перекиси водорода на активированном угле.

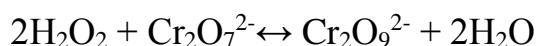
Теоретическое введение

Перекись водорода в водных растворах самопроизвольно медленно разлагается по уравнению



Реакция заметно протекает при комнатной температуре только в присутствии катализаторов. Ими могут быть некоторые катионы и анионы в растворе, а также ряд твердых веществ. В соответствии с этим катализ разложения H_2O_2 подразделяется на гомогенный и гетерогенный.

Гомогенно-каталитический распад H_2O_2 в присутствии ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Разложение перекиси водорода в растворе под действием ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ происходит в две стадии. В первой стадии реакции обратимо образуется промежуточное соединение:



Далее оно необратимо распадается с выделением кислорода и исходного иона $Cr_2O_7^{2-}$.

Полагая, что лимитирующей стадией процесса является относительно медленный распад промежуточного соединения, общую скорость процесса можно считать пропорциональной концентрации промежуточного вещества:

$$\frac{-d[H_2O_2]}{d\tau} = k_{расп}[Cr_2O_9^{2-}],$$

где $k_{расп}$ – константа скорости распада промежуточного вещества ($Cr_2O_9^{2-}$).

Концентрацию промежуточного вещества можно найти, используя константу равновесия первой стадии:

$$K_p = \frac{[Cr_2O_9^{2-}]}{[H_2O_2] * ([Cr_2O_7^{2-}] - [Cr_2O_9^{2-}])}, \quad (1)$$

где $[Cr_2O_7^{2-}]$ – исходная концентрация катализатора; $([Cr_2O_7^{2-}] - [Cr_2O_9^{2-}])$ – концентрация катализатора при равновесии. Вода находится в большом избытке, и ее концентрацию можно считать постоянной.

Из уравнения (1) получаем

$$[Cr_2O_9^{2-}] = \frac{K_p * [Cr_2O_7^{2-}] * [H_2O_2]}{1 + K_p * [H_2O_2]},$$

Откуда

$$\frac{-d[H_2O_2]}{d\tau} = k_{расп} \frac{K_p * [Cr_2O_7^{2-}] * [H_2O_2]}{1 + K_p * [H_2O_2]}, \quad (2)$$

Из последнего уравнения следует, во-первых, что скорость процесса пропорциональна начальной концентрации катализатора и, во-вторых, что в общем случае порядок реакции дробный и может изменяться от 0-го до 2-го.

Действительно, если равновесие сдвинуть в сторону образования

промежуточного продукта, т.е. $K_p[\text{H}_2\text{O}_2] \gg 1$, то порядок реакции равен нулевому по исходному веществу:

$$\frac{-d[\text{H}_2\text{O}_2]}{d\tau} = k_{\text{расп}} * [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}].$$

Когда $K_p[\text{H}_2\text{O}_2] \ll 1$, т.е. равновесие сдвинуто в сторону исходного вещества,

$$\frac{-d[\text{H}_2\text{O}_2]}{d\tau} = K_p * [\text{H}_2\text{O}_2]^2 * k_{\text{расп}} * [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}],$$

и порядок реакции будет равен 2.

Поскольку сдвиг равновесия в ту или иную сторону зависит от температуры, то и порядок реакции изменяется с температурой. Уравнение (2) можно преобразовать в линейную форму, взяв обратное значение скорости:

$$-1 / \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{d\tau} = \frac{1}{K_p * k_{\text{расп}} * [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} * \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2} * \frac{1}{k_{\text{расп}} * [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}.$$

Построив график в координатах $-\frac{1}{\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{d\tau}} = f * \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}$, по тангенсу угла наклона прямой можно найти произведение $k_{\text{расп}} K_p$, а по отрезку на оси ординат – значение $k_{\text{расп}}$.

Таким образом, из кинетического опыта можно определить константу равновесия и константу скорости реакции.

Гетерогенно-каталитический распад H_2O_2 на активированном угле.

Реакция разложения H_2O_2 на активированном угле идет большей частью по первому или близкому к первому (0,7–1,2) порядку. Поэтому для оценки скорости реакции можно пользоваться кинетическим уравнением первого порядка:

$$\frac{-d[\text{H}_2\text{O}_2]}{d\tau} = k * [\text{H}_2\text{O}_2].$$

Так как изменение концентрации H_2O_2 прямо пропорционально количеству выделяющегося кислорода, то при геометрическом измерении

скорости реакции константу скорости удобнее определить через объем выделившегося O_2 :

$$K = \frac{2,3}{\tau} * Lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_{\tau}},$$

Где V – общий объем выделившегося кислорода; V – объем O_2 , выделившийся к моменту времени.

Экспериментальная часть

Реактивы, приборы, посуда:

раствор перекиси водорода (H_2O_2) 0,5 N,

раствор перманганата калия ($KMnO_4$) 0,1 N,

серная кислота (H_2SO_4) 20 %-я,

раствор бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) 0,1; 0,2; 0,4 N,

активированный уголь,

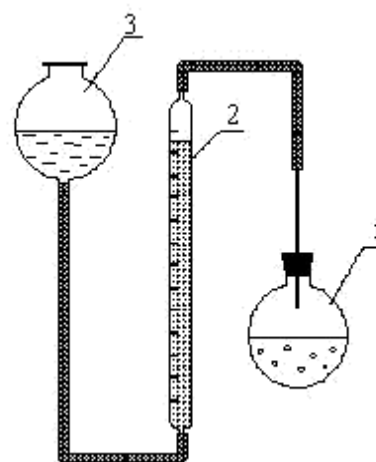
круглодонная колба с плотно закрывающейся резиновой пробкой с капилляром,

установка для изучения каталитического разложения.

Последовательность выполнения работы. Одним из наиболее распространенных методов изучения кинетики разложения перекиси водорода является геометрический метод, который используется в нашей работе в обоих случаях.

Установка представлена на рис. 1 (цифрой 1 обозначен реакционный сосуд).

Рис. 1. Установка для изучения кинетики каталитических реакций



При снятии отсчетов по бюретке 2 необходимо приводить к одному уровню мениски жидкости в бюретке и уравнивательной склянке 3, перемещая последнюю. Перед опытом необходимо проверить установку на герметичность. Для этого опускают уравнительную склянку ниже уровня бюретки. Уровень воды в бюретке при этом опустится и установится на некотором делении. Если это положение не изменится в течение 3 мин, установку можно считать герметичной. В противном случае уровень воды в бюретке будет непрерывно расти.

В работе следует изучить реакцию распада перекиси водорода на жидком и твердом катализаторах.

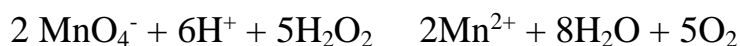
1. Изучение гомогенно-каталитического разложения перекиси водорода.

Цель данной работы – получение зависимости константы скорости от концентрации катализатора и нахождение константы равновесия реакции.

Нужно приготовить раствор перекиси водорода с концентрацией в пределах 0,5 (400 мл). Точная концентрация H_2O_2 определяется титрованием перманганатом калия. Для этого наливают пипеткой 2–3 мл рабочего раствора (1 N) и 1–2 мл 20 %-го раствора H_2SO_4 . Титруют 0,1 N раствором $KMnO_4$ до

появления слабо-розового окрашивания.

При этом протекает реакция



Знание точной концентрации раствора H_2O_2 необходимо для сравнения опытного конечного объема выделившегося кислорода и теоретического, которое можно рассчитать по уравнению Клапейрона-Менделеева с учетом давления насыщенного пара воды при температуре опыта. В каждом опыте используют одно и то же количество раствора перекиси водорода 50 мл. Проводят 3 опыта, варьируя концентрацию раствора катализатора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1; 0,2; 0,4 N, сохраняя одинаковый добавляемый объем 6 мл. Опытные данные вносят в табл. 1 и представляют графически:

- 1) Кинетические кривые $V_{\text{O}_2} = f(t)$ и $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = f(t)$ для всех концентраций катализатора. По этим кривым графическим дифференцированием определяют скорость реакции;
- 2) График зависимости

$$-\frac{1}{\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}} = f * \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2} * \frac{1}{k_{\text{расп}} * [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]},$$

для определения $k_{\text{расп}}$ и $K_{\text{р}}$;

- 3) график зависимости $k_{\text{расп}} = f(C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}})$.

2. Изучение гетерогенно-каталитического разложения перекиси водорода.

Проводится три опыта с разными навесками активированного угля. Точную концентрацию 0,5 N раствора H_2O_2 определяют титрованием, как

Для получения воспроизводимых результатов рекомендуется все опыты дублировать два–три раза.

Контрольные вопросы и задания

1. Почему катализатор ускоряет реакцию?
2. Что означают термины «селективность» и «специфичность» катализатора?
3. Каковы механизмы гомогенно- и гетерогенно-каталитических процессов?
4. Каков режим протекания гетерогенно-каталитического разложения H_2O_2 ? Есть ли возможность изменить его?
5. Изобразите кривые изменения потенциальной энергии в каталитиче-ском процессе.
6. Почему катализатор не смещает равновесие реакции?
7. Какие факторы определяют активность гетерогенного катализатора?
8. Покажите, как графически определить константу скорости и константу равновесия реакции гомогенно-каталитического разложения перекиси водорода. Объясните, почему график строится именно в таких координатах.
9. Из каких стадий состоит гетерогенно-каталитическая реакция? Каким образом определяют общую скорость такого процесса?
10. Перечислите возможные отличия гетерогенно-каталитических ре-

акций, протекающих в жидкой фазе, от реакций в газовой фазе.

Лабораторная работа 3

Излучение кинетики каталитических реакций на примере разложения перекиси водорода

Цель и задачи работы

Целью работы является исследование кинетики реакции фотохимического разложения перекиси водорода в водном растворе. В задачи работы входят определение константы нарастания, характеризующей скорость разветвления цепи, и нахождение периода индукции в реакции фотохимического разложения перекиси водорода.

Теоретическое введение

Реакции, протекающие под действием светового излучения (видимого и ультрафиолетового), которое вызывает активацию частиц одного из реагирующих веществ, называются фотохимическими.

Закон фотохимической эквивалентности был установлен А. Эйнштейном, согласно ему каждая молекула, реагирующая под влиянием света, поглощает только один квант излучения, вызывающий реакцию. Поэтому система, в которой прореагировало N молекул, должна поглотить энергию E в соответствии с уравнением

$$E = Nh\nu = Nh\frac{c}{\lambda},$$

где h – постоянная Планка; ν – частота излучения; c – скорость света; λ – длина его волны.

Обычно число прореагировавших молекул не равняется числу поглощенных квантов. Отношение числа фактически прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов γ называется квантовым выходом. Эта величина бывает меньше, больше и равна единице.

Важной особенностью фотохимических реакций является независимость их скорости от температуры. Первичная фотохимическая реакция обычно является лимитирующей, а энергия кванта, поглощенного в ней, много выше энергии теплового движения и изменения ее с температурой.

Цепные реакции были открыты при изучении фотохимических процессов.

Цепные реакции отличаются от обычных тем, что при их протекании элементарные акты не независят друг от друга, а каждый предшествующий акт вызывает один или несколько других актов, т.е. превращение исходных веществ в продукты реакции осуществляется путем регулярного чередования нескольких элементарных реакций. Это связано с тем, что частицы, которые возникают в результате реакции, обладают повышенной химической активностью.

Цепные реакции являются основой многих процессов, имеющих большое практическое значение: горение, крекинг нефти, производство пластических масс (полимеров), атомная энергетика.

В любой цепной реакции процесс развивается вследствие образования неустойчивых промежуточных продуктов – атомов или радикалов, которые также называются активными центрами. Эти промежуточные вещества являются валентно ненасыщенными. Вследствие неустойчивости атомов и радикалов время их жизни очень мало.

Возникающие при появлении атомов или радикалов цепи либо неограниченно развиваются, что приводит к взрыву, либо обрываются вследствие гибели активных центров в результате адсорбции на стенках сосуда или тройных соударений в объеме смеси.

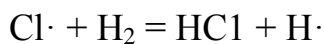
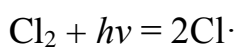
Таким образом, для цепных реакций характерны три следующие стадии:

- 1) зарождение цепи (первичная реакция);
- 2) развитие цепи;
- 3) обрыв цепи.

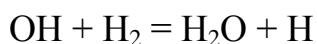
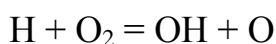
Зарождение цепи не обязательно происходит под влиянием света. Цепные реакции могут возникать под воздействием излучений радиоактивных веществ. В некоторых случаях начало цепных реакций обусловлено добавлением к реакционной смеси веществ, атомы которых поглощают свет определенной длины волны и становятся активными. Возникновение цепей

может происходить и вследствие самого акта химической реакции, при которой образуются радикалы. Кроме того, образование атомов или радикалов может быть связано с высокой температурой реакционной смеси или наличием катализаторов.

Во второй стадии цепных реакций – развитие цепей – можно различать реакции с простыми и с разветвляющимися цепями. В первом случае каждый исчезающий атом или радикал вызывает появление лишь одного нового атома или радикала. Примером такой неразветвленной цепи может служить реакция между H_2 и Cl_2 :



В реакциях с разветвляющимися цепями на каждый исчезающий центр реакции возникает несколько новых. К числу таких реакций, в частности, принадлежит процесс расщепления водорода. При низких давлениях и при температуре около $500^\circ C$ он может развиваться согласно следующей схеме:



Существование свободных атомов и радикалов было доказано различными методами. Для этого в реакционную смесь вводили специальные зонды, снабженные чувствительными малоинерционными термопарами и покрытые катализаторами. На поверхности таких катализаторов происходят процессы рекомбинации атомов и радикалов, сопровождающиеся значительным выделением тепла. Например, катализатор $ZnO-Cr_2O_3$ ускоряет реакцию рекомбинации атомов водорода. По повышению температуры зонда определяли концентрацию свободных частиц.

Итак, отличительными чертами цепных реакций являются следующие:

- большой квантовый выход при фотохимическом возбуждении;
- высокая чувствительность к присутствию примесей;

- зависимость скорости от формы и размера сосудов, в которых протекают реакции;
- наличие верхнего и нижнего пределов воспламенения.

Цепные реакции могут протекать с очень малыми и с большими скоростями.

Для неразветвленных цепных реакций, когда каждая активная частица дает начало одной цепи, скорость зависит от длины цепи ν и числа активных частиц n_0 , зарождающихся в единице объема в единицу времени:

$$U = n_0 \nu.$$

Подобная реакция после периода индукции протекает спокойно. По мере уменьшения исходной концентрации скорость ее постепенно падает, т.к. согласно закону действующих масс уменьшение концентрации снижает число столкновений, и, следовательно, величины n_0 и ν .

Однако во многих случаях каждая активная молекула-радикал порождает не один, а два и более новых радикала, так, что цепь разветвляется. Если такое разветвление цепей идет быстро, то реакция, в отличие от простой цепной, течет не стационарно, а самоускоряясь, достигая при высоких исходных концентрациях стадии самовоспламенения или взрыва. Изменение во времени скорости разветвленного цепного процесса описывается уравнением

$$U = kn_0(e^{\varphi t} - 1).$$

Отсюда при не слишком малых значениях времени

$$U = kn_0 e^{\varphi t}.$$

где φ – константа нарастания, характеризующая скорость разветвления;
 k – постоянная.

В зависимости от значения n_0 начальная скорость реакции может быть большей или меньшей. При достаточно малом n_0 скорость близка к нулю, и реакция практически не регистрируется в течение длительного периода индукции

$$t = \varphi^{-1},$$

доходящего до десятков минут. Затем скорость реакции быстро возрастает и, достигнув минимума, начинает падать вследствие расхода компонентов реакции.

Примером фотохимической реакции может быть разложение перекиси водорода, изучаемое в данной работе. Фотохимическое разложение H_2O_2 – это типично разветвленная цепная реакция с участием различных активных радикалов. Реакция начинается с фотохимического разложения H_2O_2 на радикалы $\text{OH}\cdot$ под действием ультрафиолетового излучения и протекает по следующему механизму:

1. $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}\cdot$ – реакция возникновения активных радикалов.
 2. $\text{OH}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$ – реакции развития цепи.
 3. $\text{HO}_2\cdot + (\text{H}_2\text{O}_2)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_4\cdot + \text{OH}\cdot + \text{H}_2\text{O}$
 4. $\text{H}_2\text{O}_4\cdot + h\nu \rightarrow 2\text{OH}\cdot + \text{O}_2$
 5. $\text{H}_2\text{O}_4\cdot + \text{S} \rightarrow 2\text{HO}_2\cdot + \text{S}$
 6. $\text{H}_2\text{O}_4\cdot + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{S}$
 7. $\text{OH}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
 8. $\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
- } регенерация активных радикалов.
- } реакции гибели активных радикалов.

Последняя реакция (восьмая) относится к цепным реакциям с «вырожденными разветвлениями». (Цепными реакциями с «вырожденными разветвлениями» называются такие, в которых в результате распада продуктов реакции образуются свободные радикалы. В данной реакции промежуточный продукт HO_2 - даст при взаимодействии с H_2O_2 радикал $\text{OH}\cdot$ и молекулу тетраоксида водорода, приводящую далее к разветвлению цепи). В данном процессе разветвление осуществляется фотохимически за счет подвода энергии извне. Относительно устойчивым промежуточным продуктом является свободный радикал $\text{OH}\cdot$.

Экспериментальная часть

Реактивы, приборы, посуда: кварцевая коническая или круглодонная колба объемом 250 мл, перманганат калия 0,01 н. раствор, раствор перекиси

водорода (H_2O_2), раствор фенола от 0,03 до 3 М, установка для изучения фотохимических реакций, секундомер.

Последовательность выполнения работы. Изучение кинетики фотохимического разложения перекиси водорода в водном растворе проводится на установке, изображенной на рис. 5.

Раствор перекиси водорода в кварцевой колбе 1 облучают ультрафиолетовым светом от источника 2. Разлагаясь, H_2O_2 выделяет кислород, объем которого измеряется с помощью градуированной бюретки 3, соединенной с уравнительным сосудом 4.

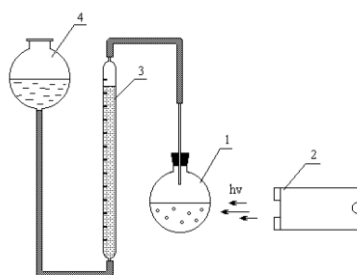


Рис. 5. Установка для изучения фотохимического разложения перекиси водорода.

Перед работой следует промыть кварцевую колбу хромовой смесью и тщательно прополоскать дистиллированной водой. Затем налить в колбу, разведенную до определенной концентрации (по указанию преподавателя) перекись водорода. Концентрацию исследуемого раствора перекиси определяют титрованием 10 мл этого раствора 0,01 н. перманганатом калия. По количеству взятой перекиси рассчитывают предельный объем кислорода, который может выделиться при полном разложении.

Колбу располагают против отверстия защитного кожуха ртутно-кварцевой лампы. Устанавливают на нуль уровень жидкости в измерительной бюретке, подняв при этом уравнительный сосуд до совпадения уровней. Необходимо удостовериться в герметичности установки. Затем включают лампу. Одновременно с зажиганием лампы пускают секундомер. Вначале отсчет объема кислорода производят каждые 2 мин. Когда скорость реакции возрастет – ежеминутно. Каждый отсчет осуществляют после выравнивания

уровней бюретки и сосуда 4. Опыт прекращают, когда больше не происходит выделение газа. При отсчете объема газа требуется выравнять уровни жидкости в уравнительном сосуде и газовой бюретке. После окончания опыта необходимо выключить лампу, вновь тщательно промыть кварцевую колбу.

Фотохимический распад перекиси водорода обладает повышенной чувствительностью к наличию в растворе примесей и состоянию стенок реакционного сосуда. Изучить скорость этого процесса можно, не только изменяя концентрацию взятой перекиси, но и проводя несколько последовательных опытов при одинаковой концентрации, добавляя для замедления скорости реакции до 3 мл 0,03 М раствора фенола. Скорость реакции зависит также от интенсивности облучения. Для изучения влияния этого параметра можно либо изменять расстояние между реакционной колбой и источником облучения, либо менять длительность облучения, проводя его лишь первые 15–30 мин. Фотохимический распад можно изучать также в зависимости от диаметра реакционного сосуда, используя колбы разного объема.

Экспериментальные данные заносят в табл. 9.

Таблица 9

Номер измерения	Время от начала реакции τ , с	Объем выделившегося кислорода V_{O_2} , мл	Скорость реакции w , мл/с	$\ln w$

По полученным данным строят кинетическую кривую в координатах $V_{O_2} = f(\tau)$. Дифференцируя полученный график, находят значения скорости реакции в каждый момент времени:

$$w = \frac{(v_{t_2} - v_{t_1})}{(t_2 - t_1)}$$

Построим графики зависимостей:

1. $w = f(\tau)$.
2. $\lg w = f(\tau)$.

Логарифмическая форма уравнения скорости цепной реакции является уравнением прямой:

$$\lg w = \lg kn_0 + \frac{\varphi}{2.303} \tau.$$

В связи с убылью исходного вещества в ходе реакции имеет смысл обрабатывать по этому уравнению только данные, относящиеся к восходящей ветви кривой $w = f(\tau)$.

Построив график в координатах $\lg w - \tau$, по отрезку, отсекаемому на оси ординат, находят значение kn_0 , а по тангенсу угла наклона прямой – константу нарастания φ . Затем по соотношению (6) рассчитывают период индукции.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие параметры оказывают влияние на скорость фотохимической, цепной реакции?
2. В чем отличие цепных реакций от каталитических, автокаталитических и простых сопряженных реакций?
3. Как можно сократить или удлинить период индукции?
4. Какое значение в практике имеют цепные фотохимические реакции?
5. Нарисуйте зависимость скорости цепной реакции от времени при условии, что количество центров бесконечно возрастает.
6. Сформулируйте основные законы фотохимии.
7. Дайте определение квантового выхода.
8. Опишите механизм Штерна – Фольмера.

Лабораторная работа 4

Излучение кинетики каталитических реакций на примере разложения перекиси водорода

Цель работы:

- изучение кинетики растворения твердых веществ в водных растворах
- ознакомление с методом вращающегося диска
- определение скорости растворения в зависимости от скорости вращения диска

- расчет коэффициента диффузии

Теоретическая часть

Физическое растворение может протекать по диффузионному, кинетическому или смешанному механизму. При растворении на поверхности растворяющегося тела возникает диффузионный пограничный слой, в пределах которого концентрация изменяется от C_s поверхности тела до концентрации C в основной массе раствора. При погружении тела в неподвижную жидкость в пределах диффузионного слоя возникает движение жидкости, побуждаемое разностью плотностей ее и тела в слое и вне его (естественная конвекция). При погружении тела в движущуюся жидкость в пределах диффузионного слоя также возникает движение, скорость которого снижается по мере приближения к поверхности тела (вынужденная конвекция, ускоряемая перемешиванием). Совокупность обоих процессов называют *конвективной диффузией вещества в жидкости или газе*.

Многие гетерогенные реакции идут в диффузионном режиме. Это особенно относится к высокотемпературным реакциям, имеющим промышленное значение. Как правило, скорости таких процессов в неподвижной среде очень малы, и поэтому их стараются повысить, прибегая к размешиванию при помощи специальных приспособлений.

Исследование диффузионной кинетики растворения твердых тел в жидкости привело к установлению соотношения количества вещества, растворившегося в единицу времени. Вследствие разности концентраций растворяющегося вещества около поверхности C_s и в глубине объема возникает диффузионный слой толщиной δ , являющийся основным препятствием для частиц на пути к границе раздела. По теории Нернста, распределение концентрации внутри этого слоя носит линейный характер. В слое δ жидкость считается неподвижной, за пределами этого слоя она находится в движении, т.е. перемешивается, что ведет к установлению постоянной концентрации в объеме. Теория не позволяет ни вычислить δ , ни оценить значение потока Y , т.е. это качественная теория диффузионной кинетики гетерогенных взаимодействий. Позднее было доказано, что жидкость в пределах диффузионного

слоя не неподвижна и распределение концентрации в нем не описывается линейным законом.

Наиболее простой вид имеет уравнение конвективной диффузии для реакционной поверхности в виде вращающегося диска. Анализ дает следующую картину движения жидкости около диска. При вращении диска в вязкой среде слой жидкости, непосредственно прилегающий к поверхности, вращается вместе с ней. Наличие вязких сил вызывает вращение и более удаленных слоев, однако с удалением от поверхности вращательное движение ослабевает. Под действием центробежных сил вращающиеся слои приобретают радиальную скорость и отбрасываются к периферии. На их место подходят новые порции жидкости из глубины объема.

Толщина слоя жидкости, увлекаемого во вращение (так называемого гидродинамического слоя δ_0), оказывается пропорциональной квадратному корню из соотношения кинематической вязкости среды ν , $\text{см}^2/\text{с}$, к угловой скорости вращения диска $\omega = 2\pi n$:

$$\delta_0 = 3,6 \sqrt{\frac{\nu}{\omega}},$$

где n – скорость вращения диска, об/с. Скорость W , с которой жидкость подходит к поверхности диска, определяется выражением:

$$W = 0,836 \sqrt{\nu \omega},$$

и не зависит от расстояния до оси диска.

Далее анализ решений уравнения конвективной диффузии показывает, что при вращении диска всю жидкость можно разбить на две области: область постоянной концентрации во всем объеме вдали от поверхностной реакции и область быстрого изменения концентрации непосредственно вблизи этой поверхности. Последняя область представляет собой тонкий слой жидкости, в котором проявляется молекулярная диффузия. Поэтому этот слой называют *диффузионным пограничным слоем* δ . Расчеты показывают, что в пределах слоя δ концентрация раствора изменяется быстро и почти линейно с расстоянием. Тогда выражение для диффузионного потока можно представить приближенно в линейном виде:

$$Y = D \frac{(C_s - C)}{\delta}, \quad (1)$$

где Y – диффузионный поток, количество вещества m , проходящее за время τ через сечение S , C_s – концентрация вещества на границе раздела фаз, C – концентрация в глубине раствора.

В данном случае δ является определенной функцией свойств жидкости и скорости ее движения, а также коэффициента диффузии:

$$\delta = 1,61 \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot \nu^{\frac{1}{6}} \cdot \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Размеры диффузионного (δ) и гидродинамического (δ_0) слоев связаны соотношением:

$$\delta = 0,45 \cdot \left(\frac{D}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_0$$

Из этого выражения следует, что для жидких сред толщина слоя δ составляет всего несколько процентов от δ_0 , т.к. $D \ll \nu$. В то же время в газах, где $D \cong \nu$, они сравнимы по величине.

Толщина диффузионного слоя, как это следует из уравнения (2), одинакова по всей поверхности диска, что ведет к равнодоступности ее в диффузионном отношении. Наличие свойства равнодоступности выгодно выделяет поверхность вращающегося диска среди других реакционных поверхностей. Например, толщина диффузионного и гидродинамического слоев на плоской поверхности, которая смывается струей раствора, зависит от расстояния до ее переднего края, что приводит к неравномерному растворению или осаждению вещества на поверхности пластины.

Зная величину δ , можно по уравнению (1) рассчитать поток диффундирующих частиц к поверхности диска, т.е. скорость гетерогенной реакции на диске в диффузионном режиме Y , г/(см³·с):

$$Y = 0,62 D^{\frac{1}{2}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \cdot (C_s - C) \quad (3)$$

На основании экспериментальных данных о величинах Y и ω , а также по взятым из справочника величинам C_s и ν можно определить коэффициент диффузии вещества.

Приведенный анализ относится к ламинарному (или без вихревому) течению жидкости вблизи вращающегося диска.

Экспериментальная часть

Реактивы, приборы, посуда: металлические образцы, водные растворы кислот различной концентрации, секундомер, установки для изучения кинетики гетерогенных взаимодействий методом вращающегося диска, аналитические весы, наждачная бумага.

Последовательность выполнения работы. Целью данной работы является изучение кинетики растворения твердых веществ в растворах. Определение скорости растворения проводят на установке, схема которой представлена на рис. 1.

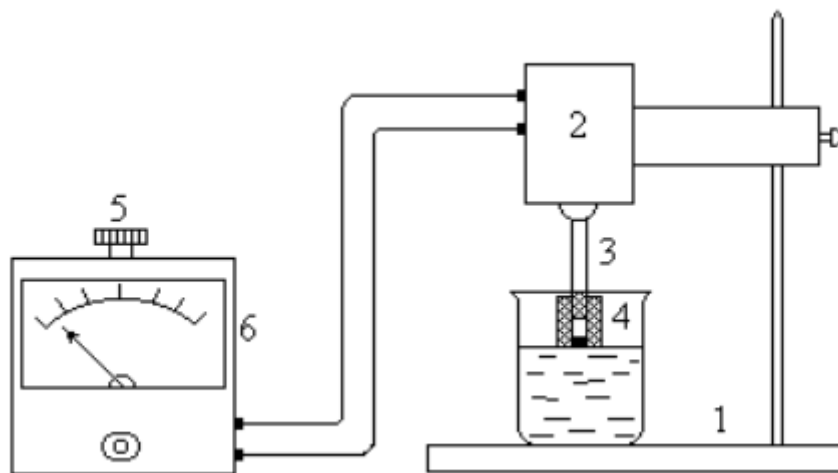


Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики гетерогенных взаимодействий методом вращающегося диска

Установка состоит из станины **1** с вертикальным стержнем, по которому перемещается электродвигатель **2**. Электродвигатель приводит во вращение штосс **3**, на конце которого закреплена обойма с образцом исследуемого вещества **4**. Скорость вращения образца можно плавно изменять от 0 до 1 500 об/мин регулировочным устройством **5** и регистрировать при помощи индикатора **6**.

В данной лабораторной работе будет изучаться кинетика растворения образцов стали и алюминия, в смеси кислот H_2SO_4+HCl , взятых в отношении 1:1, и растворе HCl соответственно.

Ход работы:

Растворение стального образца в смеси кислот:

1. Полученный образец обработать наждачной бумагой с целью выравнивания торцов образца и получения гладкой поверхности. На аналитических весах взвесить образец с точностью до 0,0001 г и записать данные в таблицу 1. Закрепить образец на мешалке.

2. В стакан налить 100 мл раствора кислот, нагреть до температуры 65-70 °С.

3. Задать скорость вращения и опустить образец в раствор на глубину 4-5 мм. Одновременно с погружением включают секундомер. Время растворения (15-20 мин) выбирают с таким расчетом, чтобы убыль веса образца составляла не менее 0,03 г, т.к. малые значения Δg вызывают большие относительные погрешности при взвешивании и дальнейшем расчете Y и D . После опыта достают образец, просушивают и повторно взвешивают. Данные также заносятся в таблицу 1.

Повторить опыт 4-5 раз, при этом изменяя скорость вращения образца от 0 до 1000 об/мин. Так же необходимо следить, чтобы при больших скоростях образец полностью был покрыт раствором. Опыт проводить при неизменной температуре .

Растворение алюминиевого образца в HCl .

1. Полученный образец обработать наждачной бумагой с целью выравнивания торцов образца и получения гладкой поверхности. На аналитических весах взвесить образец с точностью до 0,0001г и записать данные в таблицу 1. Закрепить образец на мешалке.

2. В стакан налить 100 мл раствора HCl , нагреть до температуры 65-70°С.

3. Задать скорость вращения и опустить образец в раствор на глубину 4-5 мм. Одновременно с погружением включают секундомер. Время растворения 7-10

минут. После опыта достают образец, просушивают и повторно взвешивают. Данные также заносятся в таблицу 1.

Повторить опыт 4-5 раз, при этом изменяя скорость вращения образца от 0 до 1000 об/мин. Так же необходимо следить, чтобы при больших скоростях образец полностью был покрыт раствором. Температура опытов постоянна. По данным опытов рассчитывают скорости растворения Y , используя формулу:

$$Y = \frac{\Delta m}{S\tau},$$

где S – площадь рабочей поверхности образца, τ – время опыта, с. Значение коэффициента диффузии D вычисляют по формуле 3. Результаты измерений и расчетов заносят в табл. 1.

Таблица 1.

№	n, об/мин	τ , с	m_1 , г	m_2 , г	Δm , г	Y , г/см ³	$\sqrt{\omega}$, с ^{-0,5}	C , г/см ³	D , см ² /с

Далее изучают кинетику растворения в зависимости от концентрации раствора. Для этого проводят 3-4 опыта при одном и том же значении скорости вращения диска.

На основании результатов опытов строят графики:

1) $Y = f(\sqrt{\omega})$

2) $Y = f(C)$

3) $\lg Y = f(\lg C)$

Считают, что если процесс растворения протекает в диффузионном режиме, то около поверхности раздела твердое – жидкость устанавливается концентрация реагентов, близкая к равновесной, т.е. C_s соответствует предельной растворимости данного вещества в растворителе при температуре опыта. Т.к. происходит кинетическое растворение жидкости, то C_s принимаем равным 0. Значения ν для

смеси кислот $4,4 \cdot 10^{-6}$ м²/с, для HCl $1,15 \cdot 10^{-6}$ м²/с. Сделать вывод о проделанной работе.