

Изучение кинетики реакции азосочетания
методом спектрофотометрии
дата выполнения - 8.11.2021 г.

Аксенова Светлана

Гарина Ольга

15 ноября 2021 г.

1 Теоретические сведения

В данной работе проводится изучение кинетики реакции, механизм которой показан на рис. 1., более компактная схема реакции представлена на рис. 2. В

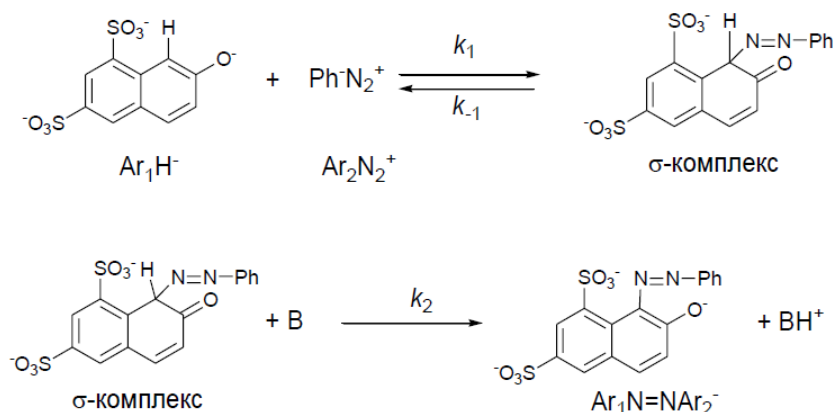


Рисунок 1 – Механизм изучаемой реакции

случае, если реакционная смесь содержит два основания (вода и 2,6-лутидин), суммарная скорость образования продукта в стадиях (2) и (3) равна:

$$W = \frac{d[\text{Ar}_1\text{N} = \text{NAr}_2^-]}{dt} = k_3[\text{H}_2\text{O}][\sigma] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Ar}_1\text{N} = \text{NAr}_2^-]}{dt} = \left(\frac{k_1 k_3}{k_{-1}} [\text{H}_2\text{O}] + \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{B}] \right) \cdot [\text{Ar}_1\text{H}^-][\text{Ar}_2\text{N}_2^+] \quad (2)$$

Выражение (2) можно переписать как

$$\frac{d[\text{Ar}_1\text{N} = \text{NAr}_2^-]}{dt} = \left(k'_3 + \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{B}] \right) \cdot [\text{Ar}_1\text{H}^-][\text{Ar}_2\text{N}_2^+] \quad (3)$$

где k_{eff} - эффективная константа скорости реакции, которую предстоит определить из эксперимента. Учтено, что концентрация воды постоянна, а концентрацию $[\text{B}]$ можно считать постоянной на начальных участках кинетических

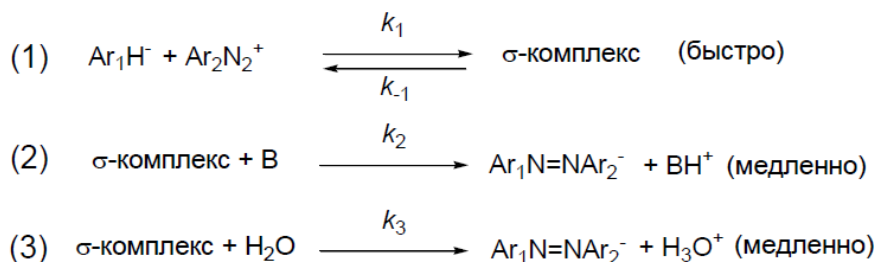


Рисунок 2 – Схема изучаемой реакции

кривых при небольших степенях превращения:

$$k_{eff} = k'_3 + \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[B] = k'_3 + k'_2[B]. \quad (4)$$

Кинетику реакции изучают спектрофотометрически по скорости образования продукта $Ar_1N = NAr_2^-$, имеющего жёлтую окраску.

Пусть x - текущая концентрация $Ar_1N = NAr_2^-$, a - начальная концентрация соли 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты $[Ar_1H^-]$, c - начальная концентрация диазосоли $[Ar_2N_2]$. Тогда уравнение (3) примет вид

$$dx/dt = k_{eff}(a - x)(c - x)$$

Решая уравнение, получаем

$$\frac{1}{a - c} \cdot \ln \frac{1 - x/a}{1 - x/c} = k_{eff}t. \quad (5)$$

Построив зависимость (4) константы k_{eff} от начальной концентрации основания, из наклона прямой легко найти константу k'_2 , а из отрезка, отсекаемого на оси Y , константу k'_3 .

Из литературных данных известно, что отношение констант скорости $k_2/k_{-1} = 2,5 \text{ М}^{-1}$. Используя эту информацию, можно рассчитать значение константы скорости k_1 .

Целью работы является расчёт эффективной константы скорости суммарной реакции k_{eff} , расчёт эффективных констант скорости образования продукта по реакции с 2,6-лутидин k'_2 и с водой k'_3 , а также оценка константы скорости k_1 .

2 Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы:

1. мерные колбы на 25 мл – 6 шт.;
2. стаканчики на 50 мл – 3 шт.;
3. автоматические пипетки на 0,1–1,0 и 1,0–5,0 мл;
4. аналитические весы, секундомер;
5. спектрофотометр, кювета толщиной 1 см;
6. 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты дикалиевая соль (торговое название – Г-соль);
7. анилин;
8. нитрит натрия;

9. 2,6-лутидин;
10. 1 М раствор HCl;
11. буферный раствор (рН = 7,0);
12. ёмкость с мокрым снегом или тающим мелким льдом.

В работе используют следующие готовые растворы.

1. Буферный раствор рН 7,0. Состав в г на 1 л воды: 0,78 NaH_2PO_4 + 7,1 Na_2HPO_4 + 3,73 KCl .
 2. Раствор 2,6-лутидина: 0,05 М в буферном растворе.
 3. Раствор анилин (0,96 г) в 1М соляной кислоте (30 мл). Были приготовлены следующие исходные растворы.
 4. Раствор Г-соли: 0,05 М в буферном растворе. Навеску Г-соли 0,95 г растворяют в буферном растворе в мерной колбе на 50 мл.
 5. Раствор нитрита натрия: 0,035 г $NaNO_2$ в 10 мл воды в стаканчике (используется при приготовлении диазониевого раствора).
 6. Диазониевый раствор 0,02 М в воде готовят при $T = 0-5\text{ }^{\circ}C$.
- 1,5 мл раствора анилина в соляной кислоте перенести в стаканчик, погруженный в ёмкость со снегом или мелко наколотым льдом. Медленно добавить 10 мл охлаждённого раствора $NaNO_2$. Полученный раствор перенести в мерную колбу на 25 мл, объём довести до 25 мл добавлением охлаждённой воды. При выполнении лабораторной работы колбу с диазониевым раствором хранить при $0\text{ }^{\circ}C$.

Работа проводилась на спектрофотометре SOLAR PB2201. Данная длина волны - 500 нм, время регистрации - 10 мин, интервал между точками - 5 с. Через 10 мин поставить в кюветное отделение кювету с буферным раствором и записать базовую линию, как описано в инструкции.

При выполнении работы проводят пять опытов с разной концентрацией основания в рабочих растворах. От момента приливания диазониевого раствора до начала регистрации кинетики должна проходить ровно одна минута, регистрировалась оптическая плотность как функцию времени (рис. 3-8). Вначале проводился опыт 5, чтобы потом определить значение D_{∞} , которое в результате получилось равным

$$D_{\infty} = 0.964.$$

Оптическая плотность реакционного раствора D на рабочей длине волны 425 или 500 нм определяется концентрацией продукта реакции: $D = \epsilon l x$. Значение D после завершения реакции (D_{∞}) достигается при полном израсходовании $Ar_2N_2^{+}$. Очевидно, что при этом конечная концентрация продукта равна

Номер опыта	1	2	3	4	5
V р-ра №2 Г-соли (0.05 М), мл	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
a , М	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
V р-ра №3 основания (0,05 М), мл	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
$[B]_0$, М	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006
V р-ра №5 диазониевой соли (0,02 М), мл	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
c , М	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Общий объем раствора, мл	25	25	25	25	25

Таблица 1 – Рабочие растворы для опытов

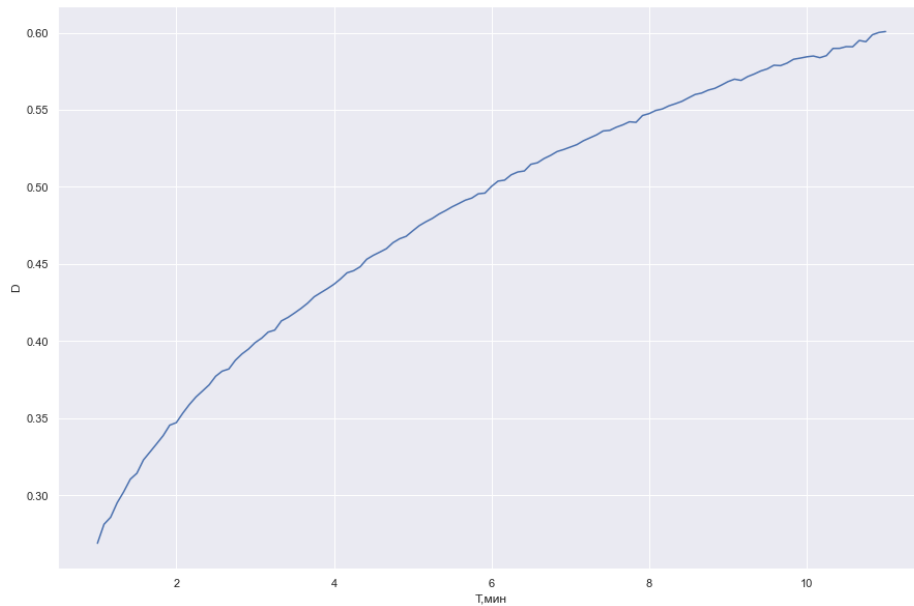


Рисунок 3 – Оптическая плотность как функция времени (опыт 5)

начальной концентрации диазосоли $Ar_2N_2^+$, т. е. $x_\infty = c$. Отсюда следует

$$D_\infty = \varepsilon l c; \varepsilon l = \frac{D_\infty}{c}; x = \frac{D}{D_\infty} c.$$

И выражение (5) можно переписать как

$$\frac{1}{a - c} \ln \frac{D_\infty - D(\frac{a}{c})}{D_\infty - D} = k_{eff} t, \quad (6)$$

a , c - начальные концентрации Г-соли и диазосоли в рабочем растворе. Для всех опытов были перестроены графики в координатах уравнения (6) (рис. 8-12). Данные для расчёта k_{eff} представлены в таблице 2. Из наклона графиков была определена константа k_{eff} (таблица 3).

Тогда значение констант

$$k'_2 = 5583.7214, k'_3 = 83.7560, k_1 = 2233.0886.$$

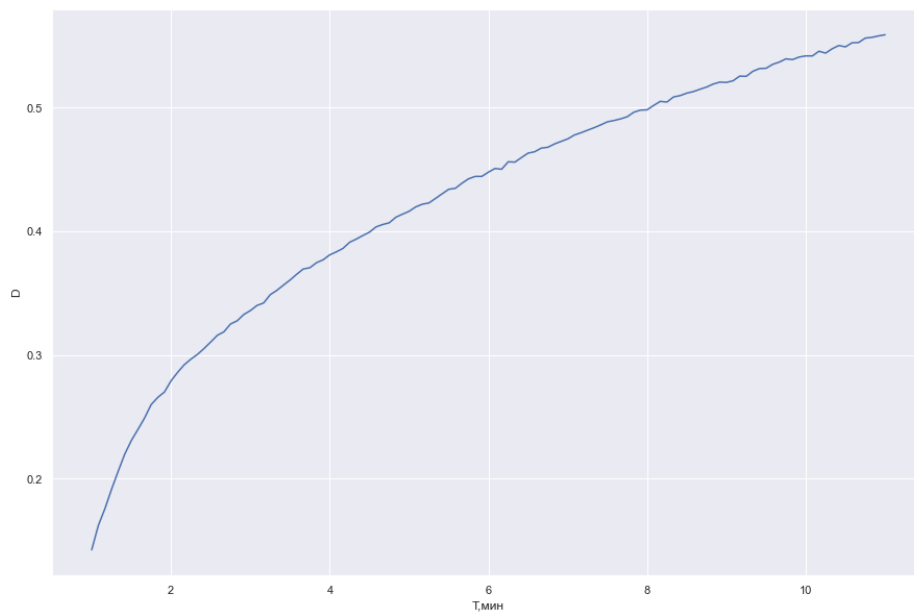


Рисунок 4 – Оптическая плотность как функция времени (опыт 1)

a , моль/л	c , моль/л	$(a - c)$, моль/л	c/a	D_{∞}
0.002	$8 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.4	0.964

Таблица 2 – Начальные данные для расчёта

3 Вывод

В результате работы были измерены зависимости оптической плотности от времени для 5 опытов с разной концентрацией основания, данные графики были перестроены в координатах уравнения (6), были определены константы k_{eff}, k'_2, k'_3, k_1 .

№опыта	$[B]_0$, М	k_{eff} , $M^{-1}s^{-1}$
1	0.002	95.7511
2	0.003	99.2596
3	0.004	117.4452
4	0.005	112.0844
5	0.006	63.6678

Таблица 3 – Данные для расчёта k'_2 и k'_3

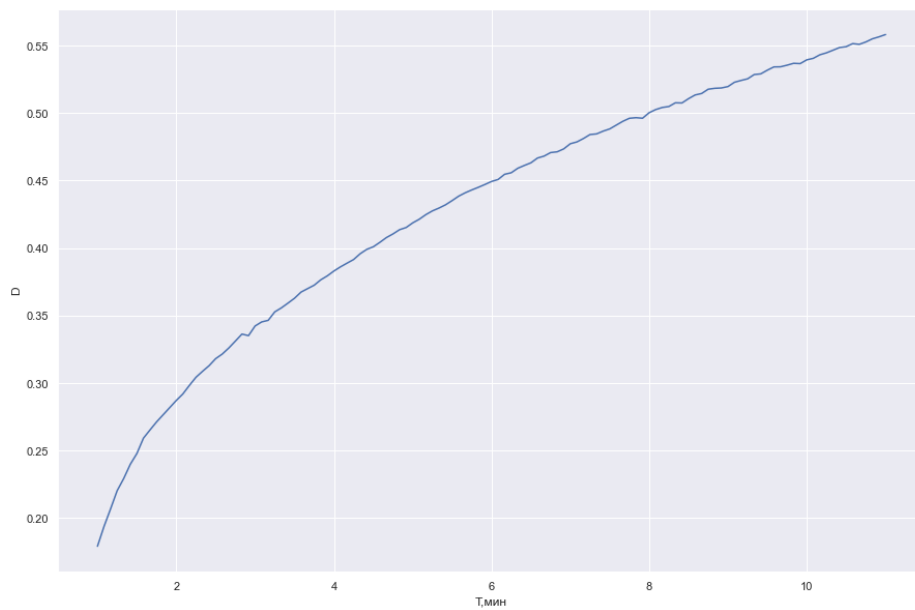


Рисунок 5 – Оптическая плотность как функция времени (опыт 2)

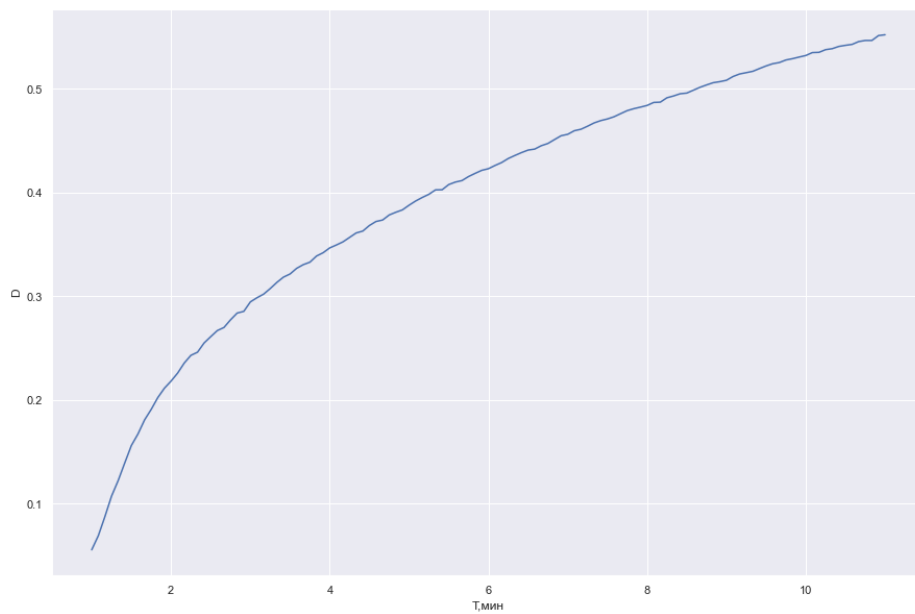


Рисунок 6 – Оптическая плотность как функция времени (опыт 3)

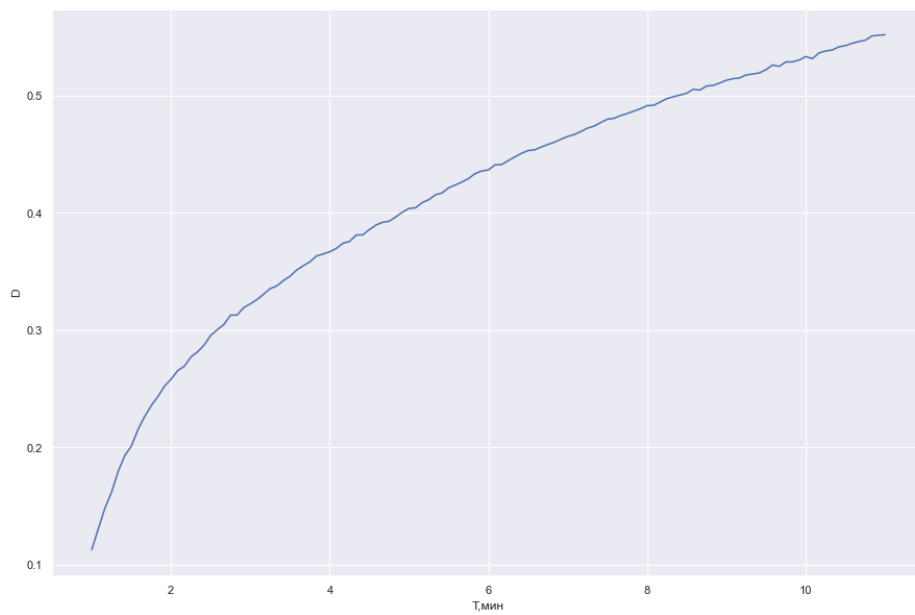


Рисунок 7 – Оптическая плотность как функция времени (опыт 4)

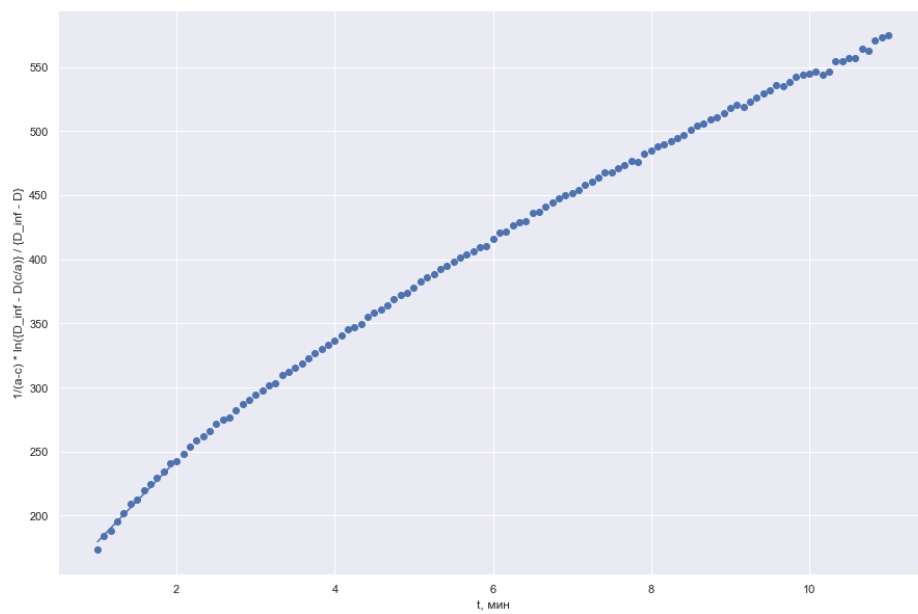


Рисунок 8 – График в координатах уравнения (6) для опыта 5

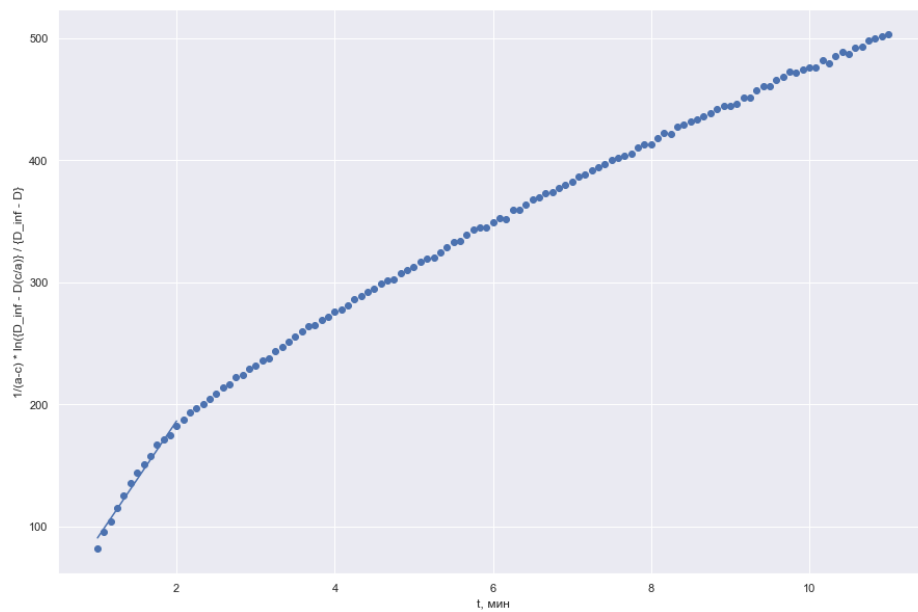


Рисунок 9 – График в координатах уравнения (6) для опыта 1

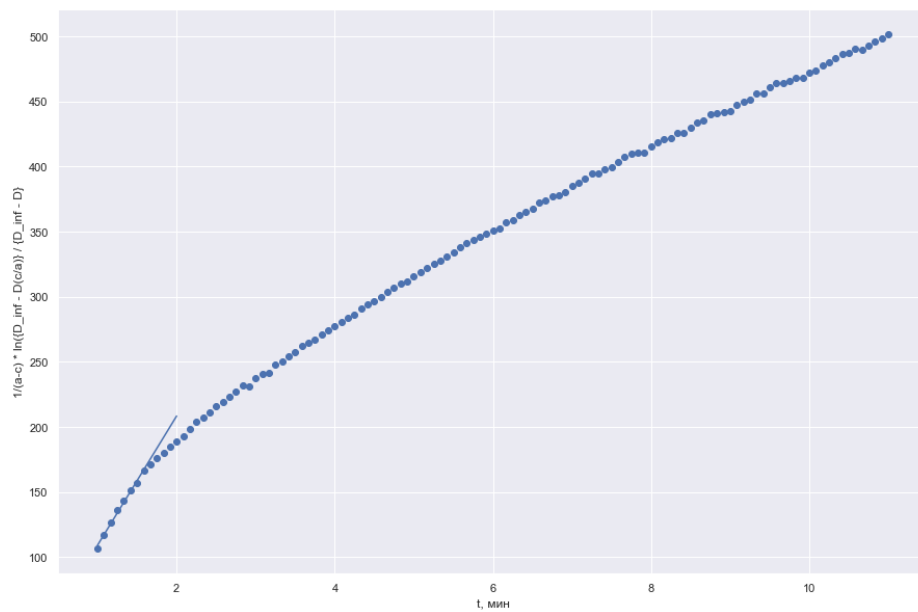


Рисунок 10 – График в координатах уравнения (6) для опыта 2

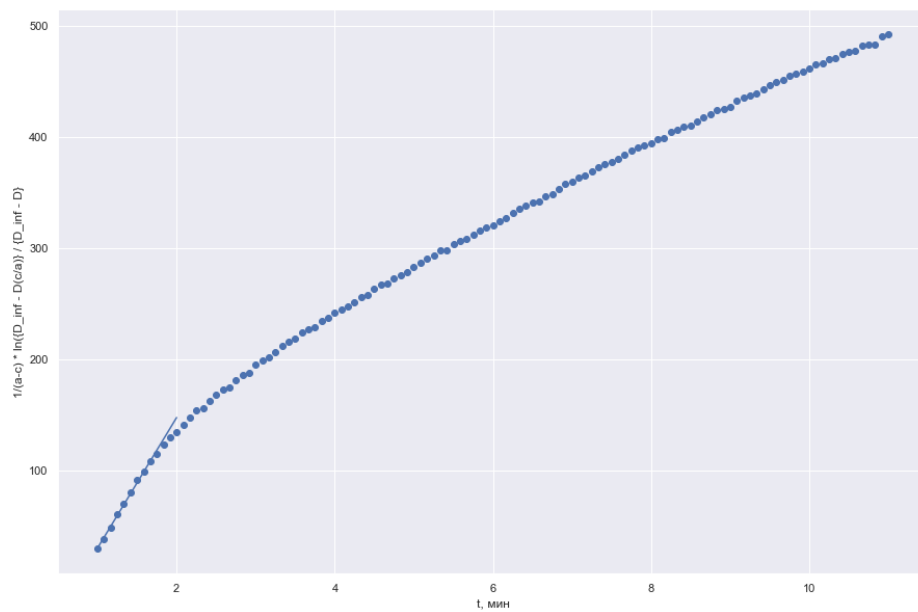


Рисунок 11 – График в координатах уравнения (6) для опыта 3

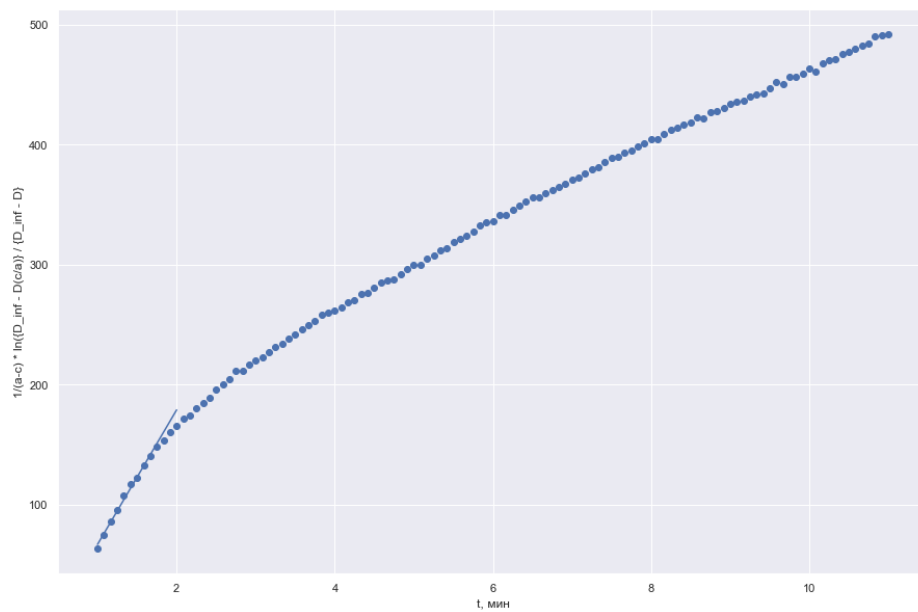


Рисунок 12 – График в координатах уравнения (6) для опыта 4