

Кинетика взаимодействия фенолфталейна с NaOH:
определение порядков реакции,
изучение влияния ионной силы раствора

Самойлов Михаил, Ларионов Захар

9 февраля 2024



1 Цель работы

1. Определение порядка реакции по исследуемому красителю и по NaOH, расчёт констант скорости реакции.
2. Исследование влияния ионной силы раствора на скорость реакции.

2 Задачи

1. Исследовать порядок реакции по красителю
2. Определить k_1 , k_2
3. Исследовать скорость реакции в зависимости от ионной силы раствора

3 Теоретическая справка

3.1 Общие сведения о исследуемом красителе

Метиловый фиолетовый - трифенильный краситель с формулой $C_{25}H_{30}N_3Cl$.

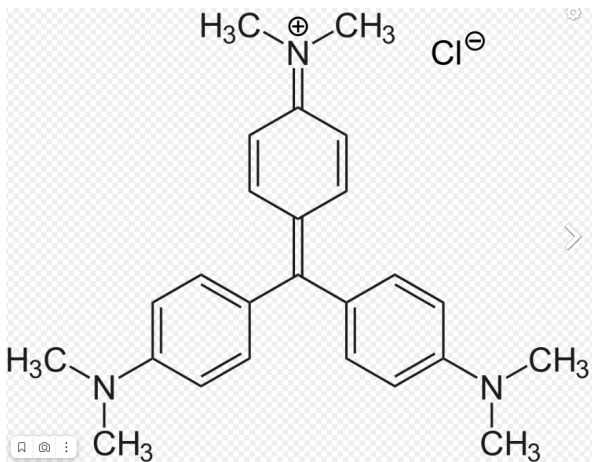


Рисунок 1: Структурная формула метилового фиолетового

Но в данной работе нам этого не надо. Надо знать только то, что от этого динозавра можно оторвать 2 протона, т.е. формулу соединения можно представить как H_2P . В такой форме метиловый фиолетовый присутствует в растворе при $pH \approx 8$. В диапазоне $pH > 8$ форма нашего красителя представима в виде P^{-2} . Такие ионы обладают фиолетовой окраской. При дальнейшем увеличении pH начинается реакция обесцвечивания:



В данной работе изучена кинетика протекания данной реакции при различных концентрациях NaOH и ионной силы раствора.

3.2 Зависимость скорости реакции от концентрации NaOH

Взяв большой избыток щелочи по отношению к реагирующему красителю, можно считать её концентрацию приблизительно постоянной в ходе реакции и определить порядок по красителю:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^{P_A}[OH^{-}]^{P_{OH^{-}}} = k_1[A]^{P_A} \quad (2)$$

где $[A]$ - концентрация красителя, P_i - соответствующие порядки реакции, $k_1 = k_2[OH^{-}]^{P_{OH^{-}}} \approx const$ во время реакции. Из закона светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера имеем:

$$D = \epsilon_{\lambda} l [A] \quad (3)$$

где ϵ_λ - коэффициент экстинкции при данной длине волны, D - оптическая плотность, l - толщина слоя вещества. Предполагая первый порядок реакции по красителю, можно получить решение кинетического уравнения в виде:

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t) \quad (4)$$

Из уравнений (2) и (3) после преобразования получим:

$$\ln D = -k_1 t + \ln D_0 \quad (5)$$

Соответственно по углу наклона $\frac{d \ln D}{dt}$ можно определить значение k_1 .

3.3 Зависимость скорости реакции от ионной силы раствора

Константа скорости реакции должна зависеть от ионной силы раствора. Зависимость должна подчиняться уравнению Брендстеда-Бьеррума:

$$\lg\left(\frac{k}{k_0}\right) = 1,02 \cdot Z_A Z_B I^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Анализ полученного выражения показывает, что в случае одноименно заряженных ионов ($Z_A Z_B > 0$) константа скорости реакции растёт с ионной силой, тогда как в случае разноимённых ($Z_A Z_B < 0$) - уменьшается. Зависимость скорости реакций с растворах от ионной силы носит название *первичного солевого эффекта*, причем знак и масштаб влияния I на скорость реакции позволяют установить зарядность частиц, участвующих в лимитирующей стадии процесса, по наклону графиков $\lg(k/k_0)$ от $I^{1/2}$

4 Методика эксперимента

4.1 Снятие спектра исследуемого красителя

В ходе работы был исследован краситель: метиловый фиолетовый $C_{25}H_{30}N_3Cl$. В данном пункте были приготовлены разбавленные водные растворы красителя, сняты спектры поглощения в интервале 300-700 нм. По полученным данным можно определить пик поглощения для дальнейших опытов. Для метилового фиолетового максимум оптической плотности наблюдается при длине волны $\lambda_{mf} = 590$, что согласуется с теоретическими значениями.

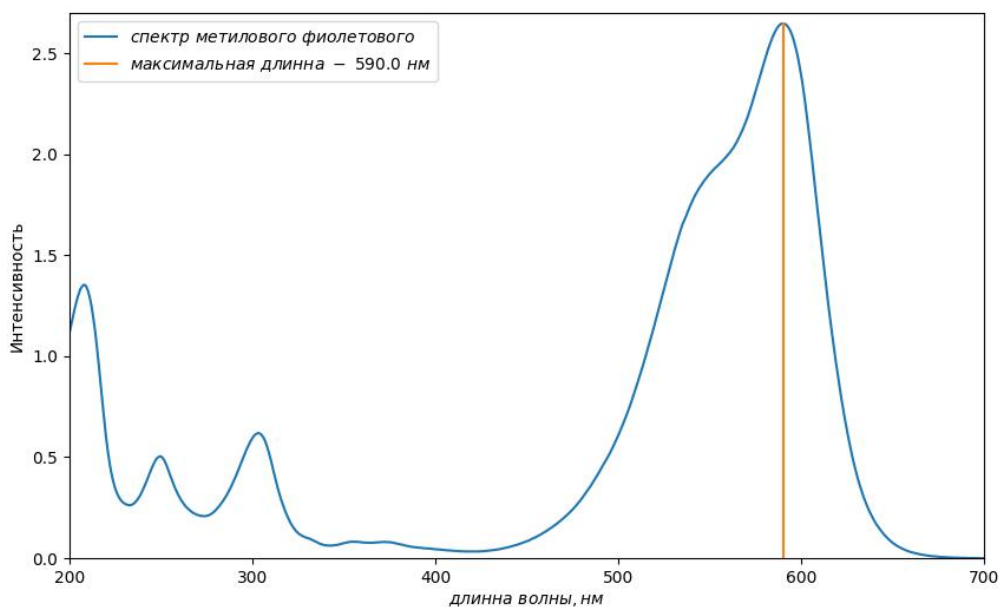


Рис. 1: График для определения λ_{max}

4.2 Исследование зависимости скорости обесцвечивания от концентрации щёлочи

В этом пункте были проведены измерения кинетической кривой обесцвечивания $D(t)$ при различных концентрациях NaOH и фиксированной ионной силе I , постоянство которой достигалась добавлением индифферентного электролита. Полученные с помощью спектрофотометра кинетические кривые линеаризуем в полулогарифмических координатах и с помощью пшпру найдём значения k_1 (рисунок 1, 2). После этого построим графики зависимостей определенных через пшпру k_1 от $[OH^-]$ в логарифмических координатах, чтобы определить порядок реакции по красителю (рис.3,4).

4.3 Исследование зависимости скорости обесцвечивания от ионной силы раствора

Построим график зависимости $D(t)$ в линеаризирующих координатах и по этим данным найдём k , и исследуем её отношение к $Z_A Z_B$

5 Практическая часть

5.1 Определение порядков реакции

Снимем спектры сигналов при разной концентрации $NaOH$. Для этих графиков линеаризацией будут координаты натурального логарифма.

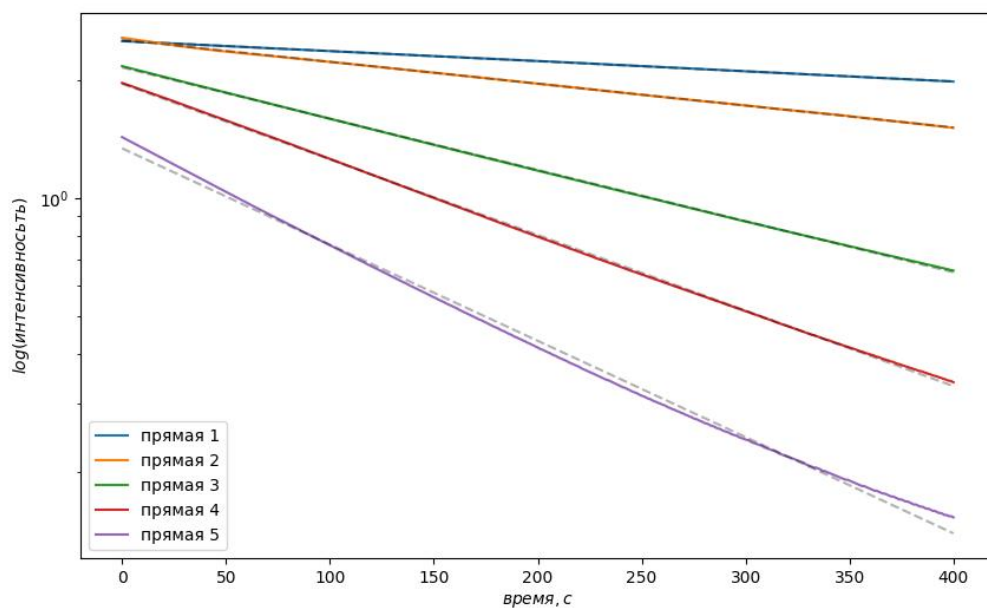


Рис. 2: График в линеаризующих координатах

Данный график построен опираясь на рассуждения, приведенные выше.

	расствор 1	расствор 2	расствор 3	расствор 4	расствор 5
$V_{NaOH}, \text{мл}$	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8
$V_{NaCl}, \text{мл}$	0.9	0.8	0.6	0.4	0.2
k прямой	-0.00059	-0.0013	-0.0030	-0.0045	-0.0057
MSE	0.086	0.148	0.108	0.125	0.343

Таблица 1: соответствие характеристик и растворов по номерам

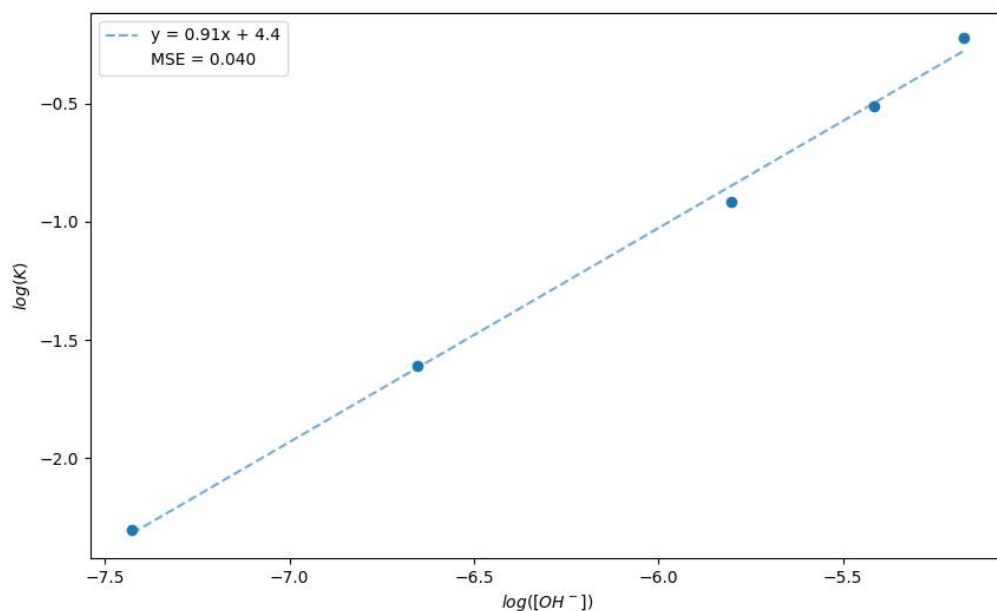


Рис. 3: График зависимости $\log(K)(\log([OH^-]))$

Сделаем вывод о коэффициенте реакции с метиловым фиолетовым. Степень реакции по $[OH^-]$ равняется $0.91 \approx 1$

$$k_2 = \exp(-4.397) = 0.0123 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

5.2 Зависимость от ионной силы

Теперь измерим кинетические кривые при фиксированной концентрации NaOH, но при разной ионной силе.

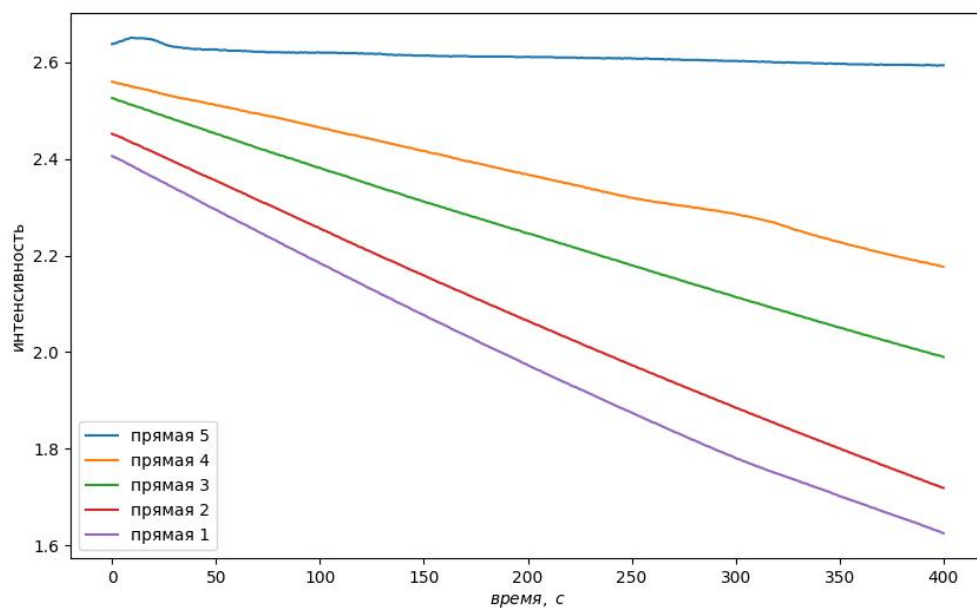


Рис. 4: Сырые данные второго эксперимента

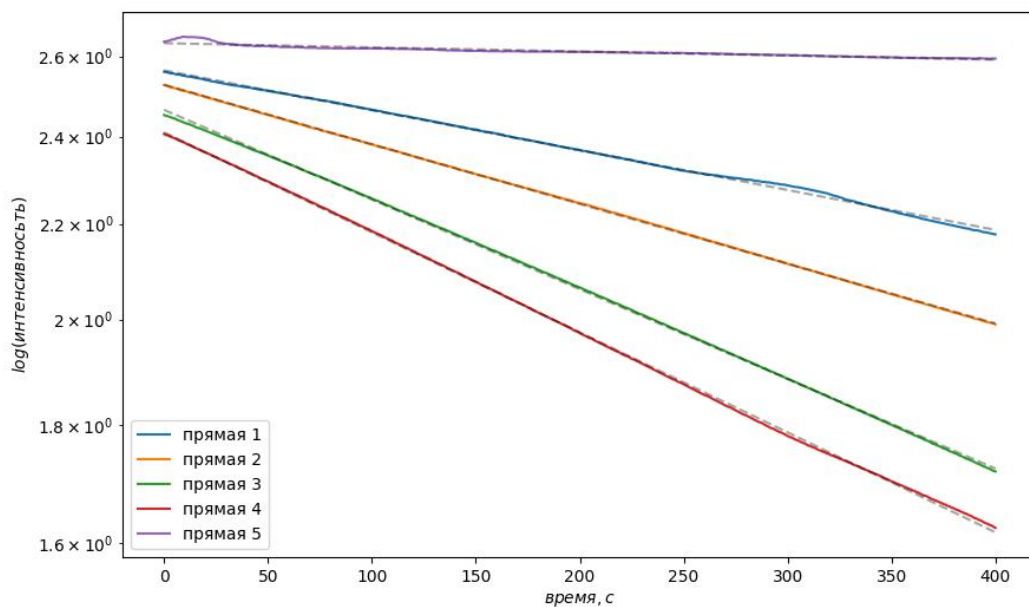


Рис. 5: График в линеаризующих координатах

	раствор 1	раствор 2	раствор 3	раствор 4	раствор 5
Ионная сила	0.01	0.0368	0.3	0.8	0.04
k прямой * 10^{-4}	-3.97	-5.95	-8.94	-9.96	-0.41
MSE	0.063	0.086	0.110	0.114	0.0088

Таблица 2: Информация о растворах

Несмотря на то, что раствор 5 должен был располагаться между 2 и 3 мы добавили его именно под этим номером. Дело в том, что по графикам это значение похоже на типичный выпад. Точно восстановить причину этого не предоставляется возможным, но по коэффициенту наклона можно предположить, что была нарушена процедура подготовки раствора. Либо были перепутаны какие-либо реактивы, либо просто не добавлены, либо добавлены в намного меньшем объеме, ибо реакция почти не идет, несмотря на то, что по значению ионной силы это не минимальное значение.

Теперь построим график зависимости константы от корня ионной силы. Более подробно написано в теоретической справке.

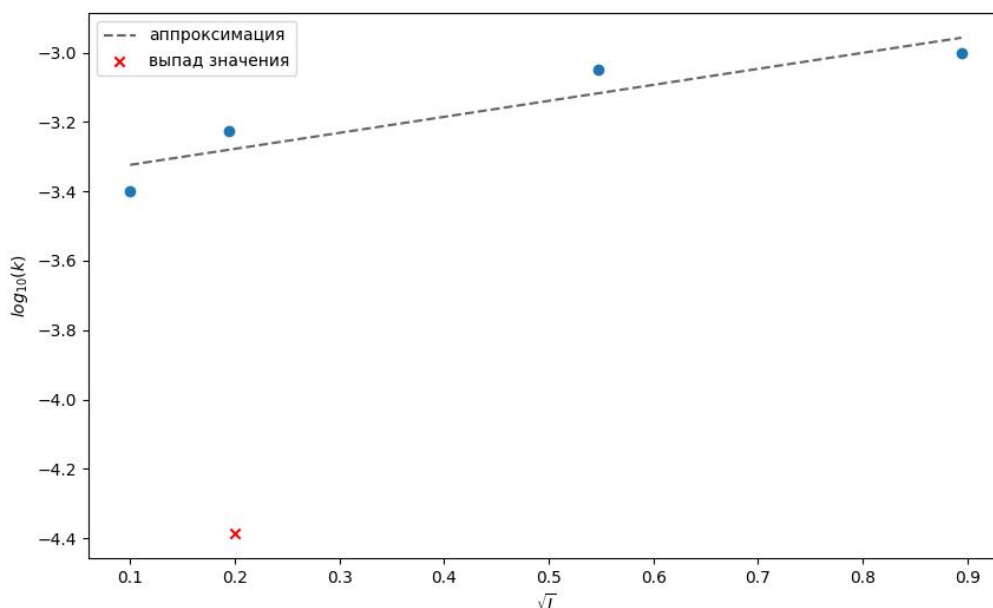


Рис. 6: Зависимость констант скорости от ионной силы

Регрессионная прямая имеет формулу:

$$y = 0.462x - 3.37$$

Значит для метилового фиалетового мы получили значение

$$Z_a Z_b = 0.462$$

6 Вывод

В ходе данной работы были изучены кинетические порядки реакций компонентов. Частный порядок реакции по $[OH^-]$ составил 1, как и по красителю. В том числе была посчитана константа скорости данной реакции при фиксированной ионной силе. Также была исследована зависимость константы скорости реакции от ионной силы. Мы получили, что с ростом ионной силы константа скорости реакции растёт, как $10^k(I)$, что подтверждает уравнение Бренстеда-Бьеррума.