

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Физтех-школа биологической и медицинской физики

# Лабораторная работа по физической ХИМИИ

Кинетика взаимодействия метилового  
фиолетового с NaOH

Выполнила студентка группы Б06-103:  
Фитэль Алена

Долгопрудный, 2023 г.

# 1 Введение

## Цели работы:

- Определить порядок реакции по метиловому фиолетовому и по NaOH.
- Рассчитать константу скорости реакции на основе полученных данных.
- Исследовать влияние ионной силы раствора на скорость реакции.

## 2 Теоретическое введение [1]

### 2.1 Используемый краситель

В работе используется органический краситель метиловый фиолетовый (Рис 1.). Он является кислотно-основным индикатором. В сильнокислой среде ( $\text{pH} < 1.6$ ) его протонированная форма имеет желтую окраску, при понижении кислотности вещество депротонируется и приобретает голубо-фиолетовый цвет [2]. В сильнощелочной среде происходит присоединение еще одной группы  $\text{OH}^-$  и вещество обесцвечивается.

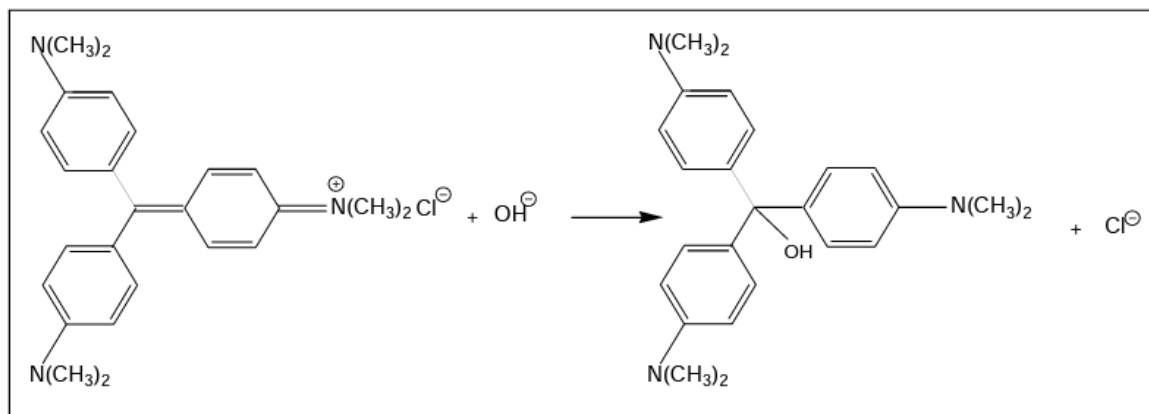


Рисунок 1: Метиловый фиолетовый в средах с разным значением pH.

### 2.2 Определение константы скорости из спектрофотометрических измерений

Закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_{\lambda} C l, \quad (1)$$

где  $D$  – оптическая плотность;  $I_0$  – интенсивность падающего света;  $I$  – интенсивность света, прошедшего через образец;  $C$  – концентрация вещества;  $l$  – толщина поглощающего слоя;  $\varepsilon_{\lambda}$  – коэффициент молярной экстинкции при длине волны  $\lambda$ . Для реакции первого или псевдопервого порядка константа скорости:

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C(t)} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{D_0}{D(t)}, \quad (2)$$

где  $D_0$  – начальная величина оптической плотности,  $D(t)$  – ее значение к моменту времени  $t$ .

## 2.3 Влияние среды на скорость ионных реакций

Реакции между заряженными частицами в растворах сопровождаются рядом специфических эффектов, обусловленных наличием электростатических взаимодействием ионов друг с другом и со средой, наиболее важными свойствами являются диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  и ионная сила  $J$

В теории переходного состояния или активированного комплекса скорость химической реакции:

$$W = (k_B T/h) \cdot C^\# \quad (3)$$

где  $C^\#$  – концентрация активированного комплекса. Множитель  $k_B T/h$  – независимая от природы реагентов частота перехода комплексов через вершину активационного барьера.

Так как в данной теории постулируется существование равновесия между исходными реагентами и активированным комплексом, концентрацию последнего получаем, используя расчет констант равновесия  $K_a^\#$ . Для бимолекулярной реакции с участием заряженных частиц А и В в растворе:

$$K_a^\# = (a^\#/a_A a_B) = (C^\#/C_A C_B) \cdot (f^\#/f_A f_B), \quad (4)$$

$a$  и  $f$  – активности и коэффициенты активности реагентов и активированного комплекса ( $a_i = f_i C_i$ ), его концентрация:

$$C^\# = K_a^\# (f_A f_B / f^\#) C_A C_B, \quad (5)$$

Выражение для константы скорости реакции:

$$k = W/(C_A C_B) = (k_B T/h) K_a^\# (f_A f_B / f^\#) = k_0 (f_A f_B / f^\#), \quad (6)$$

где в  $k_0$  включены все независимые от свойств среды параметры. Коэффициенты активности ионов в теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля, где для воды ( $\varepsilon = 78,25$ ) при  $T = 298$  К:

$$-\lg f_i \cong 0,51 Z_i^2 J^{1/2} \quad (7)$$

С учетом  $Z^\# = Z_A + Z_B$ :

$$\lg \frac{k}{k_0} \cong 1,02 Z_A Z_B J^{1/2} \quad (8)$$

В случае одноименно заряженных ионов ( $Z_A Z_B > 0$ ) константа скорости реакции растет с ионной силой, в случае разноименных ( $Z_A Z_B < 0$ ) – уменьшается

## 3 Ход работы и обработка данных

### 3.1 Снятие спектра поглощения красителя

При помощи спектрофотометра получен спектр поглощения красителя (Рис 2.). Максимум поглощения находится на длине волны  $\lambda = 591$  нм. Дальнейшие измерения кинетики производятся на данной длине волны.

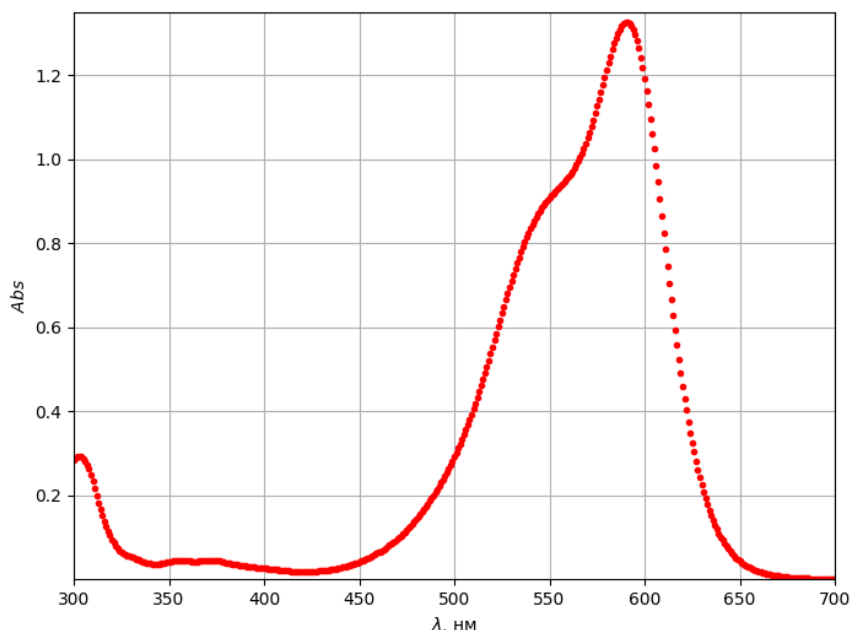


Рисунок 2: Спектр поглощения метилового фиолетового.

### 3.2 Исследование зависимости скорости обесцвечивания красителя от концентрации щелочи.

1. На измеренной длине волны были сняты зависимости оптической плотности раствора от времени для растворов с разной концентрацией  $\text{NaOH}$ . Ионная сила раствора при этом сохранялась постоянной путем добавления соответствующих количеств водного раствора хлорида натрия (Таблица 1). По полученным данным были построены графики зависимости  $\ln(D_0/D)$  от  $t$ . Сделаем предположения: во-первых, что концентрация  $\text{OH}^-$  много больше чем концентрация красителя и, следовательно, мы можем считать ее не меняющейся в течение прохождения реакции в каждом отдельном случае, и, во-вторых, что реакция имеет первый порядок по красителю. Тогда получаем, что в полулогарифмических координатах вид зависимости скорости реакции (прямо пропорциональной оптической плотности раствора) от времени - прямая линия, тангенс угла наклона которой соответствует эффективной константе скорости с точностью до знака (Рисунок 3). В Таблице 2 приведены полученные из аппроксимации по МНК прямыми в полулогарифмических координатах данных за первые  $t = 200\text{с}$  эффективные константы скорости для разных концентраций  $\text{NaOH}$ .

$C_{\text{NaOH}}, \text{M}$	$C_{\text{NaCl}}, \text{M}$	$V_{\text{NaOH}}, \text{мкл}$	$V_{\text{NaCl}}, \text{мкл}$	$V_{\text{H}_2\text{O}}, \text{мл}$
0.001	0.099	10.0	990.0	2
0.002	0.098	21.5	978.5	2
0.005	0.095	46.4	953.6	2
0.010	0.090	100.0	900.0	2
0.022	0.078	215.4	784.6	2
0.046	0.054	464.2	535.8	2
0.100	0	1000.0	0	2

Таблица 1: Расчет концентраций растворов для поддержания постоянной ионной силы  $I = 0.1\text{M}$ .

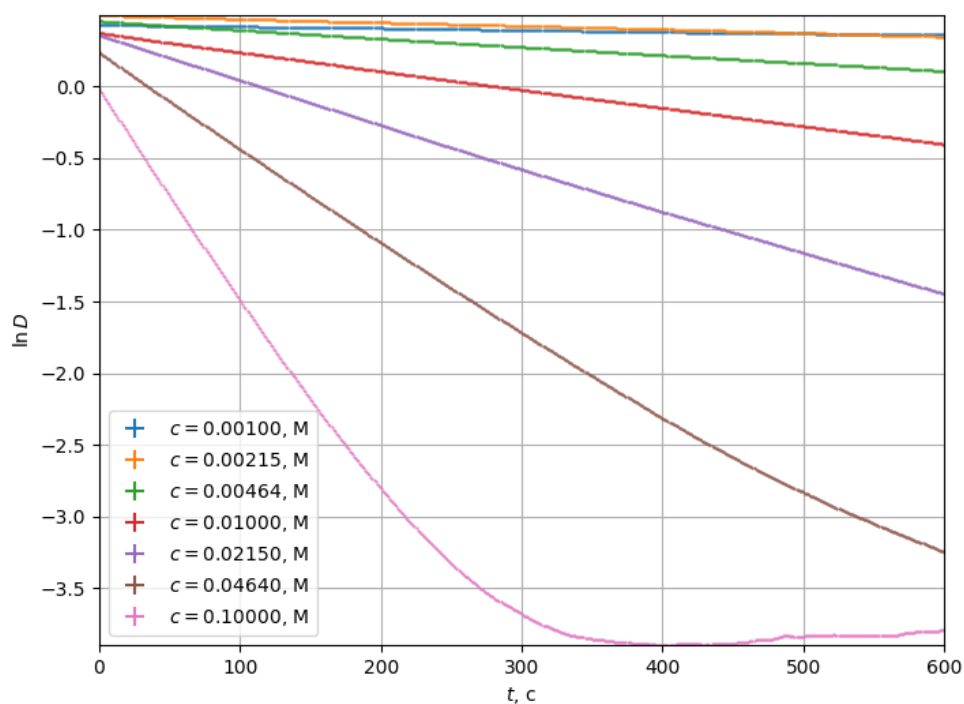


Рисунок 3: Кинетические кривые  $\ln(D_0/D)(t)$

$\ln(C_{0NaOH})$	$10^6 \cdot k_2, 1/c$	$\ln(k_2)$
-6.908	115	-9.071
-6.14	257	-8.266
-5.373	606	-7.409
-4.605	1326	-6.626
-3.838	3144	-5.762
-3.07	6624	-5.017
-2.303	14070	-4.264

Таблица 2: Эффективные константы скоростей реакций в зависимости от концентрации добавляемого  $NaOH$ .

- Построим график зависимости эффективной константы скорости от концентрации  $NaOH$ . Вследствие предположений, изложенных в первом пункте, получаем:  $k_1 = k_2[OH^-]^n$ , и в логарифмических координатах эта зависимость имеет вид прямой:

$$\ln k_1 = \ln k_2 + n \ln[OH^-]$$

Построим эту зависимость (Рисунок 4) по полученным данным (Таблица 2), из нее определим по методу наименьших квадратов порядок реакции по  $OH^-$ :  $n = 1.05 \approx 1$  и  $\ln k_1 = -1.795$ . Откуда  $k_1 = 0.166127 \text{ M}^{-1.05} \text{ c}^{-1}$ .

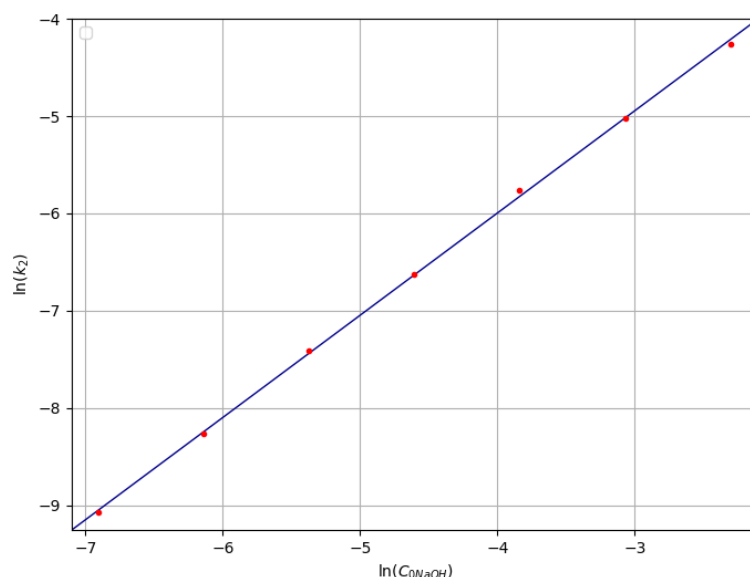


Рисунок 4: График зависимости логарифма константы скорости реакции  $k_2$  от логарифма концентрации NaOH

### 3.3 Исследование зависимости кинетики реакции от ионной силы раствора $I$

В этом опыте были проведены измерения скоростей реакций при различной ионной силе раствора, которая варьировалась разным составом смеси (Таблица 3). По полученным данным (Таблица 4, Рисунок 5) были построены графики (Рисунок 6, 7) зависимости в первом и втором приближениях теории Дебая-Хюккеля. По линеаризованным зависимостям по МНК были получены значения коэффициентов углов наклона: для первого приближения  $k^1 = -1.175$ , для второго  $k^2 = -2.567$ . Согласно расчетам констант скоростей реакций по модели Дебая для медленных (лимитирует стадия химической реакции) реакций в случае концентрированных растворов электролитов имеем:  $\ln(\frac{k}{k_0}) = 2z_A z_B \cdot \frac{A\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}}$ , где коэффициенты  $A$  и  $B$  рассчитываются согласно теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля. В нашем случае (растворитель - вода,  $T = 293$ , центральный ион большой и несимметричный):  $A = 1.17M^{-1/2}$ ,  $B \approx 1M^{-1/2}$ . В первом приближении получаем:  $k^1 = 2z_A z_B \cdot A$ , тогда по полученным значениям имеем  $z_A z_B = -0.50$ . Во втором приближении:  $k^2 = 2z_A z_B \cdot A$ , тогда  $z_A z_B = -1.10$ . В силу несимметричности ионов в растворе и больших значений ионной силы, более правильно использование второго приближения теории Дебая-Хюккеля, подтверждение чему мы видим по полученным данным.

$I, M$	$C_{0NaCl}, M$	$V_{0NaCl}, \text{мкл}$	$C_{0H_2O}, \text{мкл}$
0.01	0	0	1900
0.0625	0.0525	65.6	1834.4
0.16	0.15	187.5	1712.5
0.3025	0.2925	365.6	1534.4
0.49	0.48	600	1300
0.7225	0.7125	890.6	1009.4
1	0.99	1237.5	662.5

Таблица 3: Расчет концентраций растворов для изменения ионной силы растворов при поддержания постоянной концентрации NaOH:  $C_{0NaOH} = 0.01$ .

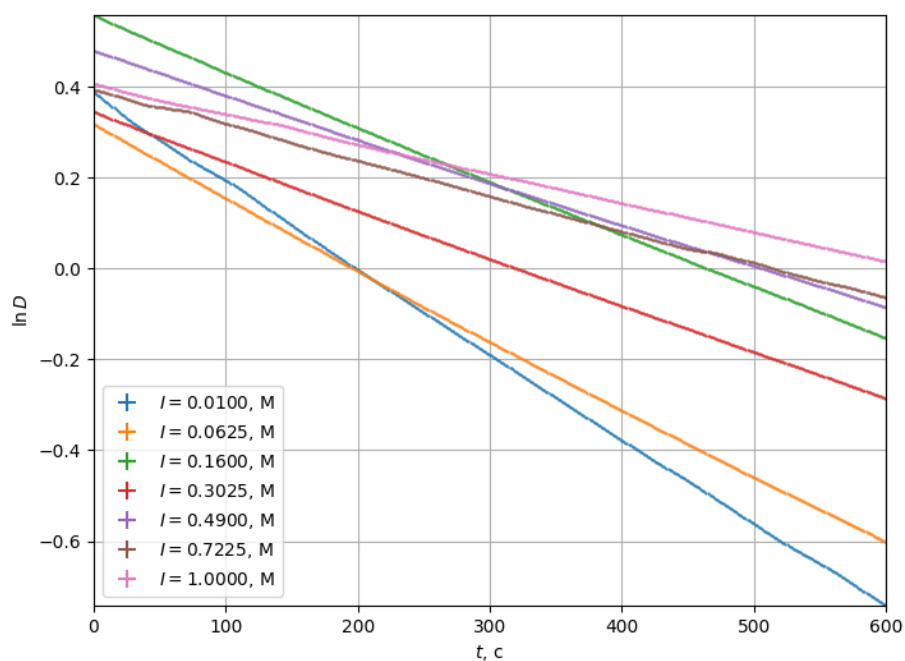


Рисунок 5: Кинетические кривые  $\ln(D_0/D)(t)$  для различных значений ионной силы

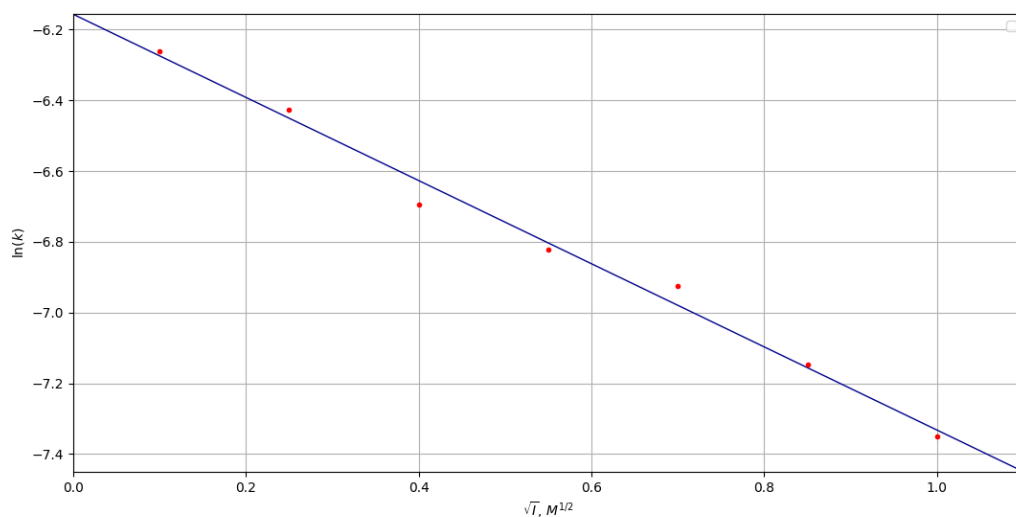


Рисунок 6: График зависимости логарифма констант скоростей реакций  $\ln k$  от корня из ионной силы  $\sqrt{I}$ . Первое приближение теории Дебая-Хюккеля.

$I, \text{M}$	$\sqrt{I}, \text{M}$	$\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	$10^{-4} \cdot k$	$\ln(k)$
0.0100	0.10	0.091	19.08	-6.262
0.0625	0.25	0.200	16.19	-6.426
0.1600	0.40	0.286	12.39	-6.693
0.3025	0.55	0.355	10.91	-6.821
0.4900	0.70	0.412	9.838	-6.924
0.7225	0.85	0.459	7.871	-7.147
1.0000	1.00	0.500	6.429	-7.35

Таблица 4: Эффективные константы скоростей в зависимости от ионной силы раствора и расчеты для проверки теории Дебая-Хюккеля в 1 и 2 приближениях.

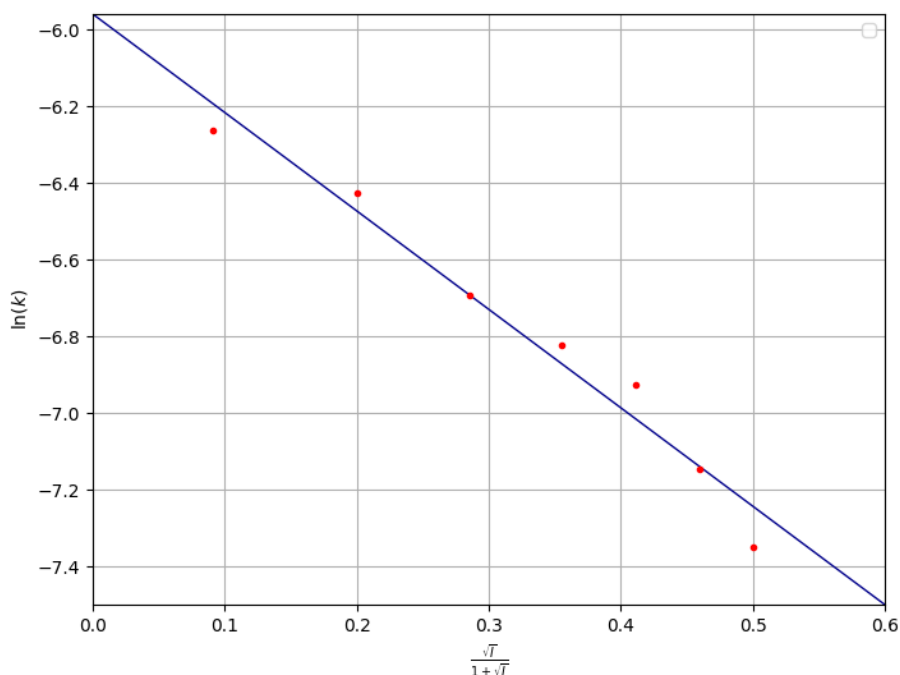


Рисунок 7: График зависимости логарифма констант скоростей реакций  $\ln k$  от  $\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ . Второе приближение теории Дебая-Хюккеля.

## 4 Обсуждение результатов и выводы

- Снят спектр поглощения метилового фиолетового, максимальное поглощение происходит при длине волны  $\lambda = 591$  нм, соответствующей оранжево-желтому цвету, вследствие чего наблюдаемый цвет красителя - сине-голубой.
- В предположении хода реакции в первом порядке по красителю (что мы заключили из поведения графика зависимости логарифма оптической плотности раствора от времени, который представлял собой прямую в начальные моменты времени) и избыточной концентрации ионов  $\text{OH}^-$ , был получен порядок реакции по  $\text{OH}^-$ :  $n = 1.05$  и определена истинная константа скорости реакции:  $k_1 = 0.166127 \text{ M}^{-1.05} \text{ c}^{-1}$ .
- Во второй части работы было исследовалось влияние ионной силы на кинетику обесцвечивания метилового фиолетового. Построение зависимостей констант скоростей реакций от  $\sqrt{I}$  и  $\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$  показало, что первое приближение теории Дебая-Хюккеля в нашем случае работает хуже, чем второе. Экспериментально подтвердили разноименность ионов,



присутствующих в растворе и вступающих в реакцию (краситель и  $OH^-$ ) (полученные коэффициенты углов наклона прямых  $k^1, k^2$  меньше нуля). Также видно, что при увеличении ионной силы раствора скорость реакции уменьшается - следствие разноименности взаимодействующих частиц и зависимости радиуса ионной атмосферы от ионной силы.

## 5 Список используемой литературы

- [1] Департамент химии МФТИ - "Кинетика обесцвечивания красителей"
- [2] Общедоступная многоязычная универсальная интернет-энциклопедия Википедия - *[https :  
//en.wikipedia.org/wiki/Methyl\\_violet](https://en.wikipedia.org/wiki/Methyl_violet)*