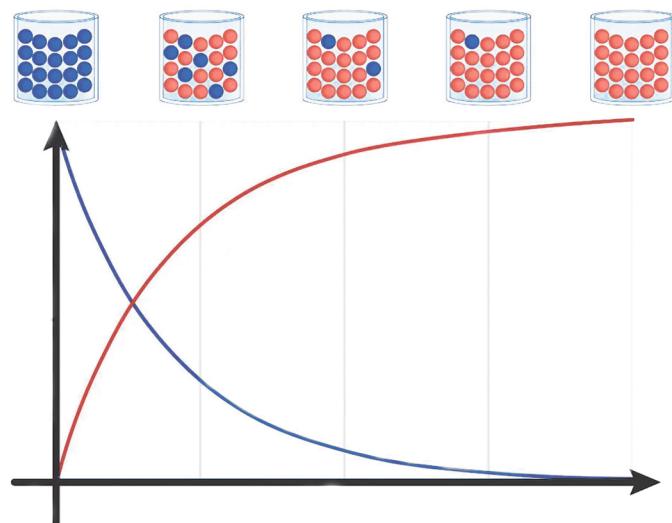


В. С. Попов, И. А. Шуклов

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО  
ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ**

Под редакцией  
чл.-корр. РАН В. Ф. Разумова



Министерство науки и высшего образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет)»

В. С. Попов, И. А. Шуклов

# ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

Под редакцией  
чл.-корр. РАН *B. Ф. Разумова*

МОСКВА  
МФТИ  
2023

УДК 544.4(075)  
ББК 24.5я73  
П58

Рецензенты:

Кафедра оптики и спектроскопии  
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Профессор, доктор химических наук *М. Ю. Королева*  
Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

**Попов, Виктор Сергеевич,  
Шуклов, Иван Алексеевич**

П58 Лабораторный практикум по химической кинетике : учеб. пособие /  
В. С. Попов, И. А. Шуклов ; под. ред. чл.-корр. РАН В. Ф. Разумова ;  
М-во науки и высшего образования Рос. Федерации, Моск. физ.-техн.  
ин-т (нац. исслед. ун-т). – Москва : МФТИ, 2023. – 94 с.

ISBN 978-5-7417-0831-6

Излагаются основные экспериментальные подходы к изучению кинетики химических процессов, приведены краткие сведения о физических принципах и возможностях применения спектрофотометрии и кондуктометрии при исследовании кинетики химических реакций, представлены лабораторные работы с описанием теоретических основ экспериментально изучаемых процессов, методики проведения экспериментов, требования к обработке и представлению результатов экспериментов.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 03.03.01  
«Прикладные математика и физика».

УДК 544.4(075)  
ББК 24.5я73

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета Московского  
физико-технического института (национального исследовательского университета)*

**ISBN 978-5-7417-0831-6**

© Попов В.С., Шуклов И.А., 2023  
© Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет)» 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	4
1. Общие подходы к экспериментальному исследованию кинетики химических реакций .....	5
2. Краткие сведения о спектрофотометрии и её применении при исследовании кинетики химических реакций.....	12
3. Краткие сведения о кондуктометрии и её применении при исследовании кинетики химических реакций .....	15
4. Лабораторные работы по химической кинетике.....	17
Лабораторная работа № 1. Изучение кинетики реакции сольволиза алкилгалогенидов методом кондуктометрии .....	17
Лабораторная работа № 2. Изучение концентрационных колебаний в реакции Белоусова – Жаботинского.....	31
Лабораторная работа № 3. Изучение кинетики образования коллоидных квантовых точек ZnO .....	46
Лабораторная работа № 4. Изучение кинетики реакции азосочетания методом спектрофотометрии .....	53
Лабораторная работа № 5. Изучение селективности глюкозооксидазы в окислении различных углеводов методом спектрофотометрии .....	65
Заключение.....	74
Приложение 1.....	75
Приложение 2.....	76
Приложение 3.....	77
Приложение 4.....	78
Приложение 5.....	79
Приложение 6.....	80
Приложение 7.....	81
Список использованных источников .....	92

## **Предисловие**

Лабораторный практикум по химической кинетике, проходящий в рамках курса по химической физике в Физтех-школе электроники, фотоники и молекулярной физики МФТИ, направлен на развитие у студентов практических навыков работы в лаборатории, а также более полного понимания и усвоения материала разделов лекционного курса по дисциплине «Химическая физика», посвященных химической кинетике.

В настоящем пособии описаны общие подходы к экспериментальному исследованию кинетики химических реакций, приведены теоретические основы исследуемых процессов в объёме, необходимом для понимания сути наблюдаемых явлений и особенностей проведения экспериментов [1-4]. Для каждой лабораторной работы приведены детальные методики экспериментов, описаны подходы к обработке и представлению результатов, требования, предъявляемые к отчётом о выполнении лабораторных работ, а также приведены контрольные вопросы для самопроверки. Каждая лабораторная работа снабжена списком дополнительной литературы для более подробного самостоятельного изучения.

Для экспериментального исследования кинетических зависимостей в ходе лабораторных работ студенты используют инструментальные методы, такие как кондуктометрия и спектрофотометрия, поэтому в пособии присутствует краткое описание основных физических принципов и закономерностей, лежащих в основе этих методов. Эксперименты проводятся с применением современного оборудования, детальные методики работы с которым и описание его основных узлов и органов управления также приведены в практической части лабораторных работ, что позволяет студентам получить актуальные практические навыки по работе в современной физико-химической лаборатории.

Для удобства практической работы студентов справочные сведения, представляющие интерес для более полного понимания лабораторных работ, вынесены в приложения.

Кроме того, анализ наиболее распространенных ошибок и затруднений, возникающих у студентов в ходе выполнения лабораторных работ, потребовал дополнения настоящего учебного пособия краткими материалами, необходимыми для напоминания особенностей базовых приемов работы в химической и физико-химической лаборатории, таких как взвешивание и приготовление растворов, на которые необходимо обращать внимание для правильного выполнения экспериментов. Указанные сведения удобно размещены в приложении.

# 1. Общие подходы к экспериментальному исследованию кинетики химических реакций

Одной из основных задач экспериментального исследования кинетики химических реакций является определение скорости и порядка реакции.

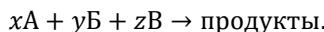
Определение скорости химической реакции заключается в нахождении концентрации одного из реагирующих веществ или продуктов реакции в различные моменты времени с начала реакции. Для решения этой задачи существует два подхода.

Первый из них, *in situ* (лат. на месте), заключается в измерении зависимости физических свойств системы от ее состава непосредственно в ходе процесса, в практике для этого применяют измерение оптической плотности или пропускания, угла вращения плоскости поляризации, электрической проводимости, вязкости, объема или плотности.

Второй подход, *ex situ* (лат. вне места), заключается в принудительной остановке реакции в определенный момент времени (например, охлаждением, разбавлением или выводом из системы катализатора), отбора образца реакционной системы и его последующим исследованием методами количественного анализа (например, гравиметрия, титрования, ВЭЖХ с масс-спектрометрией и т.д.).

Когда в реакции участвуют несколько веществ, то удобно свести определение порядка реакции к определению частного порядка по одному из компонентов, для этого пользуются методом изолирования Оствальда.

Рассмотрим химическую реакцию, в которой вещества А, Б и В взаимодействуют между собой с образованием продуктов:



Кинетическое уравнение, описывающие скорость такой реакции, будет иметь следующий вид:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k c_A^a c_B^b c_C^w. \quad (1.1)$$

При проведении указанной реакции при большом избытке двух из трех реагирующих веществ, например веществ Б и В, можно принять, что их концентрация в ходе реакции не меняется, а значит, кинетическое уравнение примет вид

$$-\frac{dc}{d\tau} = k_a c_A^a, \quad (1.2)$$

где  $k_a = k c_B^b c_C^w \cong \text{const.}$

Таким образом, можно экспериментально определить а-частный порядок реакции по веществу А. При последовательном проведении экспериментов с избытками веществ А и В и А и Б можно также определить частные порядки реакции b и w. Порядок реакции в целом будет равен сумме частных порядков: a + b +w.

Для определения частных порядков реакций используют интегральные и дифференциальные методы.

## Интегральные методы

Интегральные методы базируются на использовании кинетических уравнений в интегральной форме, к этому классу методов относят следующие.

1) Аналитический метод подбора (подстановки), который заключается в подстановке экспериментальных данных о зависимости концентрации от времени в кинетические уравнения констант скоростей реакций различных порядков. Критерием определения порядка является сохранение постоянной константы скорости при фиксированной температуре и различных начальных концентрациях реагентов в различные моменты времени.

2) Графический метод подбора, который заключается в нахождении формы линеаризованной функции зависимости концентрации от времени, т.е. вида осей, в которых зависимость концентрации от времени будет иметь вид прямой. В линейной форме кинетические уравнения для реакций разного порядка будут иметь вид, представленный ниже.

Для нулевого порядка:

$$c = c_0 - k_0 t. \quad (1.3)$$

Для 1-го порядка:

$$\ln c = \ln c_0 - k_1 t. \quad (1.4)$$

Для 2-го порядка:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_2 t. \quad (1.5)$$

Для 3-го порядка:

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2k_3 t. \quad (1.6)$$

Нетрудно заметить, что константа скорости реакции равна тангенсу угла наклона полученной прямой.

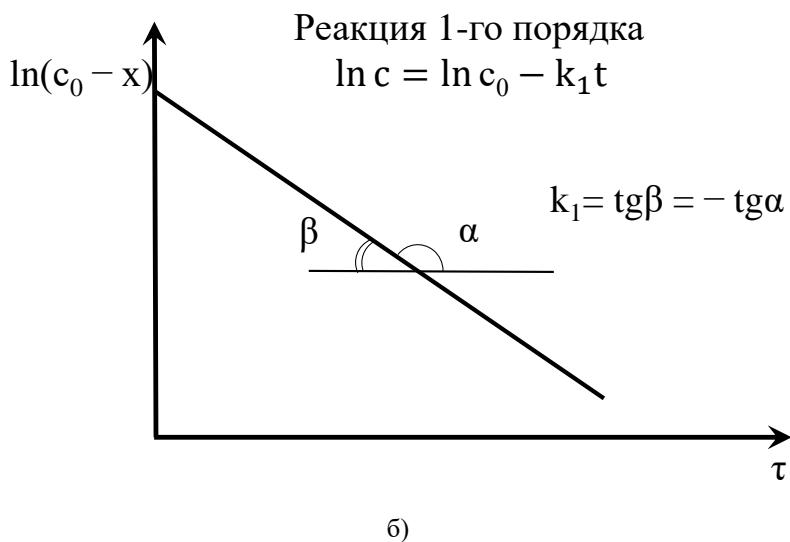
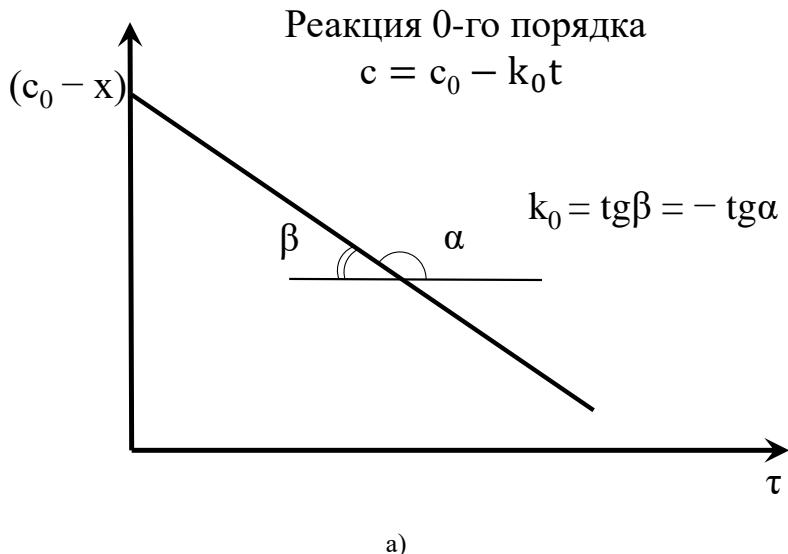
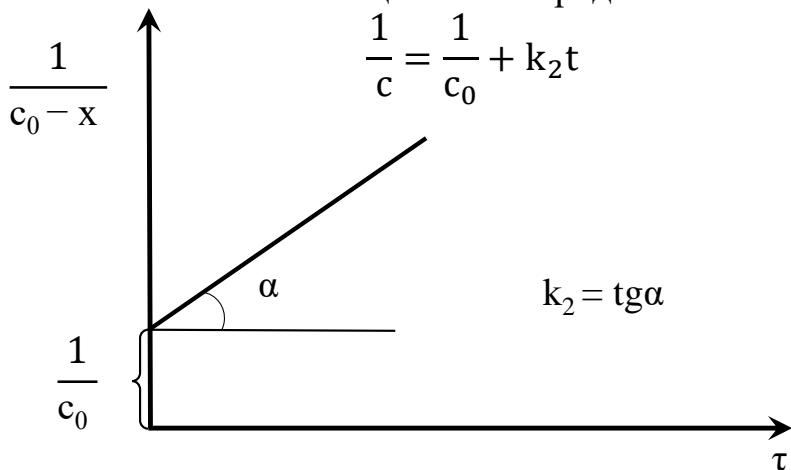


Рис. 1.1. Вид графиков зависимостей концентрации от времени в линейных координатах для реакций 0-го (а) и 1-го (б) порядков

Реакция 2-го порядка

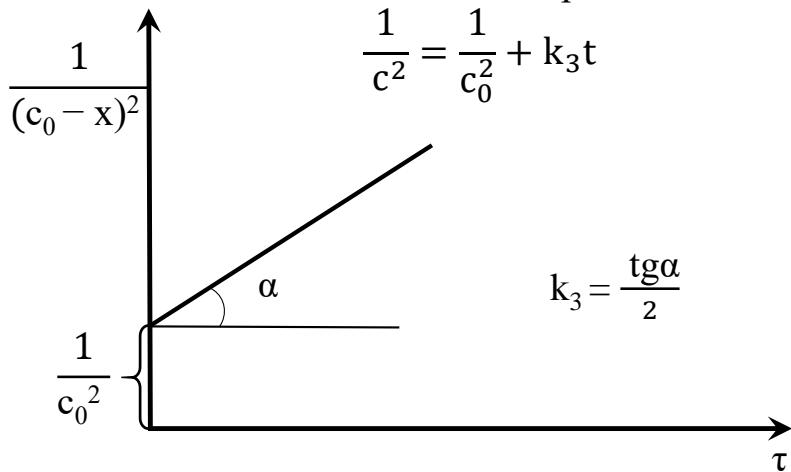
$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_2 t$$



a)

Реакция 3-го порядка

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + k_3 t$$



б)

Рис. 1.2. Вид графиков зависимостей концентрации от времени в линейных координатах для реакций 2-го (а) и 3-го (б) порядков

3) Метод определения порядка реакции по периоду полупревращения  $\tau_{1/2}$ , который заключается в определении времени, в течение которого концентрация исходных веществ в ходе реакции уменьшается в два раза ( $c_x = c_0/2$ ).

Если в случае реакции первого порядка время полупревращения не зависит от начальной концентрации:

$$\tau_{1/2} = \frac{2,3}{k} \frac{c_0}{c_0 - \frac{c_0}{2}} = \frac{2,3}{k} \lg 2 = \frac{0,693}{k}, \quad (1.7)$$

то в случае реакций  $n$ -го порядка

$$\tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{c_0^{n-1}}, \quad (1.8)$$

где  $n$  – порядок реакции.

Для нахождения порядка реакции по экспериментальным данным проводят эксперименты при двух начальных концентрациях ( $c_0'$  и  $c_0''$ ), для которых определяют соответствующие периоды полупревращения ( $\tau_{1/2}'$  и  $\tau_{1/2}''$ ).

Далее запишем уравнение (6) для первой и второй концентрации:

$$\tau_{1/2}' = \frac{\text{const}}{(c_0')^{n-1}}, \quad (1.9)$$

$$\tau_{1/2}'' = \frac{\text{const}}{(c_0'')^{n-1}}. \quad (1.10)$$

Если разделить одно уравнение на другое и провести логарифмирование, можно выразить порядок реакции в следующем виде:

$$n = \frac{\ln \frac{\tau_{1/2}'}{\tau_{1/2}''}}{\ln \frac{c_0''}{c_0'}} + 1. \quad (1.11)$$

Аналогичный подход, называемый методом Оствальда – Нойеса, позволяет определять порядок реакций не только для периода полупревращения, но и для периодов превращения любой части исходного реагента, например, трети от начальной концентрации одного из реагентов ( $\tau_{1/3}$ ). В этом случае форма уравнения и логика проведения экспериментов остается той же, а в эксперименте определяют  $\tau_{1/3}'$  и  $\tau_{1/3}''$ .

## Дифференциальные методы

Дифференциальные методы базируются на использовании кинетических уравнений в дифференциальной форме.

Дифференциальный метод Вант-Гоффа предполагает использование уравнения, полученного путем логарифмирования дифференциальной формы кинетического уравнения:

$$v = -\frac{dc}{d\tau} = kc_0^n. \quad (1.12)$$

Получаем

$$\ln v = \ln k + n \ln c_0. \quad (1.13)$$

Для нахождения порядка реакции необходимо иметь данные о зависимости скорости (или изменения концентрации от времени) при различных начальных концентрациях. Нахождение порядка реакции возможно, как аналитическим, так и графическим способом. В случае аналитического подхода используют уравнение

$$n = \frac{\ln \frac{v'}{v''}}{\ln \frac{c_0''}{c_0}}, \quad (1.14)$$

в которое вместо скоростей подставляют экспериментальные данные об изменении концентрации, принимая во внимание, что

$$v = -\frac{dc}{d\tau} \approx -\frac{\Delta c}{\Delta \tau}. \quad (1.15)$$

При графическом решении методом Вант-Гоффа, используя экспериментальные данные, строят прямую в координатах уравнения (1.10), тогда тангенс угла наклона данного графика будет равен порядку реакции, а значение, отсекаемое на оси ординат, будет равно логарифму константы скорости реакции (рис. 1.3).

Важно отметить существенное влияние температуры на скорость химических реакций. Согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа при повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости гомогенной элементарной реакции увеличивается в два-четыре раза.

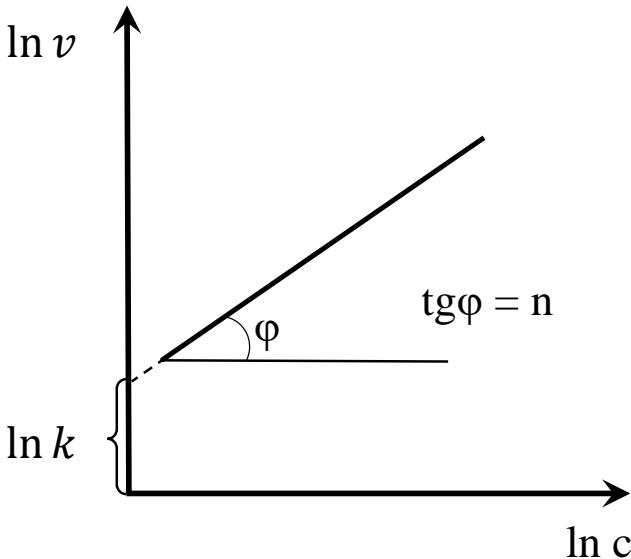


Рис. 1.3. Общий вид графического нахождения порядка реакции и константы скорости методом Вант-Гоффа

Исходя из вышеприведенного, необходимо крайне большое внимание уделять постоянству температуры в случае определения констант скоростей реакций вышеперечисленными методами.

С другой стороны, зависимость кинетики от температуры позволяет получать дополнительные сведения о протекающих химических процессах.

Более строгое описание температурной зависимости скорости химических реакций от температуры дается уравнением Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E^a}{RT^2}, \quad (1.16)$$

где  $E^a$  – энергии активации, Дж/моль;  $T$  – термодинамическая температура, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)).

В интегральной форме

$$\ln k = -\frac{E^a}{RT} + \text{const.} \quad (1.17)$$

При наличии данных о константах скоростей реакции при различных температурах можно определить значение энергии активации. Для этого строят линейную зависимость в координатах  $\ln k = f(1/T)$ , где  $\operatorname{tg} \varphi = -E^a/R$  (рис. 1.4).

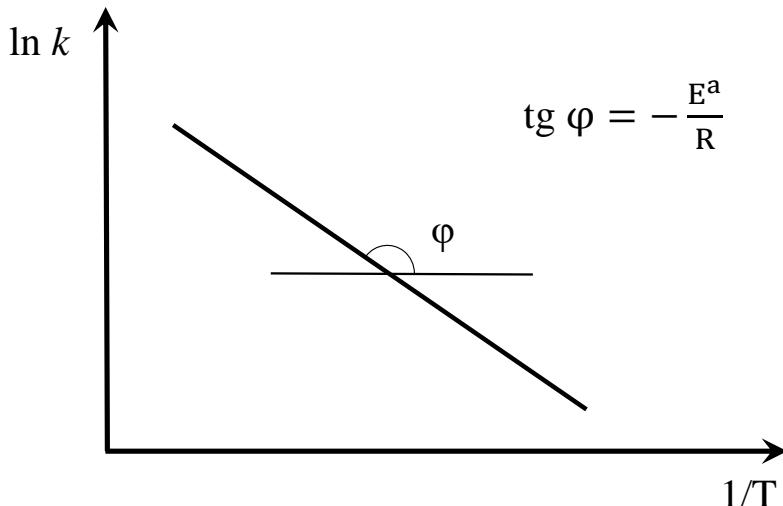


Рис. 1.4. Нахождение энергии активации по уравнению Аррениуса на основе данных о константах скорости реакции при различных температурах

## 2. Краткие сведения о спектрофотометрии и её применении при исследовании кинетики химических реакций

Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом характеризуется снижением энергии излучения и увеличением энергии молекул вещества. Вещество способно поглощать излучение только той энергии, которая равна разности энергий между энергетическими уровнями в молекуле, и при этом переходы должны быть разрешены правилами отбора.

С практической точки зрения важно знать некоторые величины, широко используемые в спектрофотометрии.

В случае если падающее монохроматическое излучение определенной длины волны и образец вещества удовлетворяют вышеприведенным условиям, то в направлении светового потока, падающего на образец, наблюдается снижение интенсивности излучения (с  $I_0$  до  $I$ ), при этом только снижается напряженность электромагнитного поля, а длина волны остается неизменной.

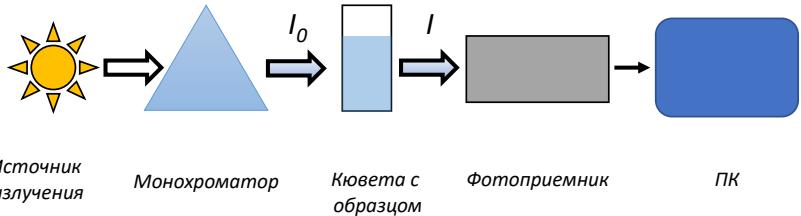


Рис. 2.1. Блок-схема спектрофотометра

При прохождении светового потока  $I$  через бесконечно малый слой вещества  $dl$  наблюдается снижение интенсивности излучения за счёт поглощения  $dI$ . Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера падение интенсивности излучения пропорционально концентрации поглощающих молекул:

$$-\frac{dI}{I} = \alpha \cdot c \cdot dl. \quad (2.1)$$

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $c$  – концентрация молекул вещества.

Интегрируя, получаем

$$\ln(I_0/I) = \alpha \cdot c \cdot l. \quad (2.2)$$

Переходя к десятичному логарифму

$$\lg(I_0/I) = \frac{\alpha \cdot c \cdot l}{2,3026}. \quad (2.3)$$

Принимая, что  $\lg(I_0/I) = D$  называется оптической плотностью, а  $\alpha/2,3026 = \varepsilon$  называется коэффициентом экстинкции, уравнение принимает вид

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l. \quad (2.4)$$

Для характеристики поглощения излучения веществом часто используют величину пропускания (в процентах, реже в долях от единицы):

$$T = \frac{I_0}{I} \cdot 100 \%. \quad (2.5)$$

Таким образом, оптическая плотность и пропускание связаны следующим образом:

$$D = 2 - \lg T. \quad (2.6)$$

Использование метода спектрофотометрии, благодаря возможности быстрого измерения оптической плотности пропорциональной концентрации, позволяет удобно регистрировать измерение концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции в ходе проведения процесса в случае, если они имеют поглощение в диапазоне чувствительности спектрофотометра.

В случае если ни один из реагентов или продуктов реакции не имеет окраски, часто в реакционную смесь вводят дополнительные вещества, реагирующие с продуктами с образованием окрашенных форм, при этом ключевыми условиями, позволяющими достоверно проводить исследование кинетики, являются высокая скорость реакции образования окрашенной формы по сравнению со скоростями исследуемых процессов и отсутствие влияние данной реакции на изучаемый процесс.

### 3. Краткие сведения о кондуктометрии и её применении при исследовании кинетики химических реакций

Кондуктометрия раствора – метод, позволяющий проводить измерение удельной электрической проводимости растворов. На практике метод реализуют с использованием специализированного прибора – кондуктометра.

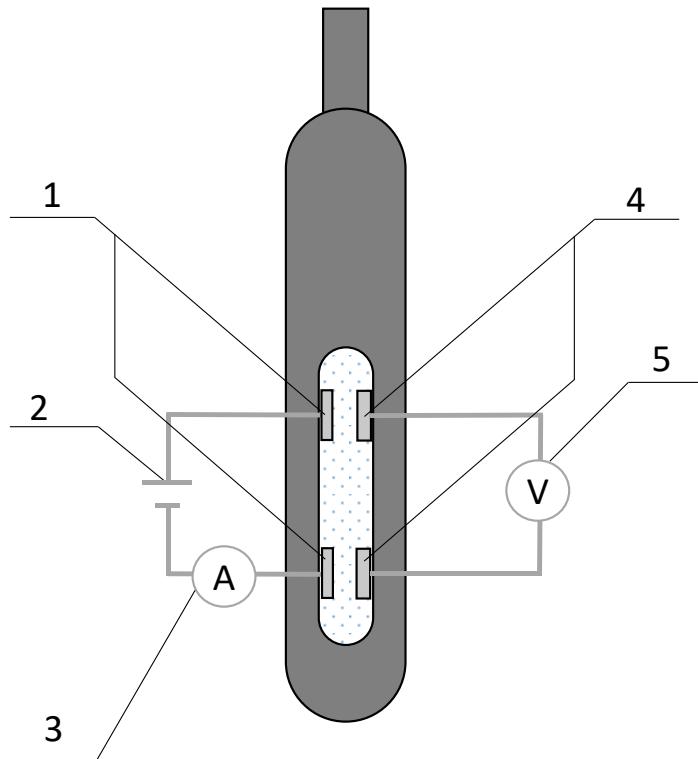


Рис. 3.1. Четырехэлектродная ячейка Кольрауша для измерения электропроводности растворов: 1 – электроды, через которые протекает ток, 2 – источник тока, 3 – амперметр, 4 – электроды, на которых измеряют возникающую разность потенциалов, 5 – вольтметр

Кондуктометр включает ячейку Кольрауша (двух или четырехэлектродную), с помощью которой непосредственно проводятся измерения. В случае четырехэлектродной ячейки два электрода используются для пропускания тока через исследуемый раствор, а два оставшихся электрода –

для измерения разности потенциалов, возникающей при пропускании тока через раствор, содержащий электролит (рис. 3.1).

В настоящем лабораторном практикуме используется анализатор Анион 4100, имеющий канал для кондуктометрии с четырехэлектродной схемой измерения. Отношение протекающего тока между электродами  $I$  к напряжению на электродах  $4$  (рис. 3.1) даёт значение проводимости раствора, величины обратно пропорциональной сопротивлению:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}, \quad (3.1)$$

где  $G$  – проводимость раствора, См;  $R$  – сопротивление, Ом;  $I$  – ток, А;  $U$  – напряжение, В.

Для удобства проведения измерений прибор автоматически переводит значения проводимости в удельную электропроводность согласно уравнению, используя заводские калибровки:

$$\chi = K \cdot G, \quad (3.2)$$

где  $\chi$  – удельная электропроводность, См/см;  $K$  – постоянная ячейки, учитывающая её геометрию, см<sup>-1</sup>.

Метод кондуктометрии позволяет проводить *in situ* исследование кинетики химических процессов, в ходе которых происходит изменение электропроводности за счёт изменения концентрации ионов в растворе, что легко может быть соотнесено с изменением концентрации реагентов или продуктов реакции.

## 4. Лабораторные работы по химической кинетике

### Лабораторная работа № 1. Изучение кинетики реакции сольволиза алкилгалогенидов методом кондуктометрии

#### Теоретическая часть

Скорость химической реакции – величина, показывающая количество элементарных актов химического взаимодействия в единицу времени в определённом объеме. Скорость химической реакции определяется как изменение концентрации реагентов и продуктов реакции в единицу времени.

Скорость химической реакции зависит не только от концентрации (а при наличии газовой фазы — от давления), но и от природы реагирующих веществ, температуры, среды, в которой протекает реакция, от наличия и природы катализатора и его концентрации. Так, для реакции



Скорость реакции будет иметь вид

$$W = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau}, \quad (4.1.2)$$

где  $v_i$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции (имеют знак «–» для реагентов и «+» для продуктов).

При условии постоянства объёма ( $V = \text{const}$ ):

$$W = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dC_i}{d\tau}, \quad (4.1.3)$$

$$W = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dC_B}{d\tau} = \frac{1}{p} \cdot \frac{dC_P}{d\tau}. \quad (4.1.4)$$

С другой стороны, согласно закону действующих масс, скорость реакции пропорциональна произведению действующих масс (концентраций) реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции:

$$W = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (4.1.5)$$

где  $k$  – константа скорости реакции.

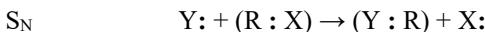
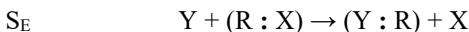
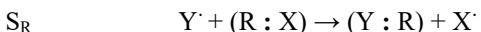
Таким образом, имеем

$$W = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{p} \cdot \frac{dC_P}{dt} = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b. \quad (4.1.6)$$

Величину  $n = \Sigma ni = (a + b)$  называют порядком реакции.

В данной лабораторной работе константу скорости реакции определяют для реакции гидролиза *трет*-бутилхлорида. Для экспериментального определения константы скорости необходимо иметь представление о порядке реакции.

Как было установлено, для реакций замещения галогена в молекулах алкилгалогенида в общем случае замещение частицы X в молекуле RX агентом Y может происходить тремя способами в зависимости от природы Y, определяющей способ поставки электронов для образования новой связи:



При радикальном замещении ( $S_R$ ) новая связь образуется за счёт одного неспаренного электрона  $Y^\cdot$  и одного из электронов разываемой связи.

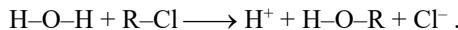
При электрофильном замещении ( $S_E$ ) новая связь образуется за счёт пары электронов атакуемой молекулы. Примером может служить реакция



где  $H^+$  играет роль электрофильного реагента, поскольку имеет вакантные электронные орбитали.

Если новая связь образуется за счёт неподелённой пары электронов атакующего агента, то реакция называется *нуклеофильным замещением* и обозначается  $S_N$ , а агенты  $Y^-$  – *нуклеофильными агентами*. Примерами таких агентов могут служить  $OH^-$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ .

Именно к такому типу реакций относится гидролиз *трет*-бутилхлорида:



Приведенная выше классификация реакций на  $S_R$ ,  $S_E$  и  $S_N$  не учитывает механизма – пути перехода из начального состояния реагирующей системы в конечное.

Ингольд с сотрудниками [5] показал, что реакции нуклеофильного замещения могут протекать как по мономолекулярному ( $S_{N1}$ ), так и по бимолекулярному ( $S_{N2}$ ) механизму.

В реакциях, протекающих по бимолекулярному механизму  $S_N2$ , нуклеофил ( $Y^-$ ) атакует реакционный центр (атом углерода связанный с галогеном) в молекуле ( $R : X$ ). В результате образуется активированный комплекс, в котором образование новой связи происходит без предварительного разрыва имеющейся связи углерод-галоген и без образования промежуточных соединений, реакция является одностадийной:



Например, для реакции гидролиза метилхлорида установлено, что скорость реакции пропорциональна концентрации основания и описывается уравнением:

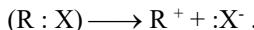
$$W = k \cdot [CH_3Cl] \cdot [OH^-]. \quad (4.17)$$

Скорость реакции зависит как от концентрации алкилгалогенида, так и от величины  $pH$ . Таким образом, анализ кинетики процесса позволяет доказать бимолекулярный характер механизма данной реакции.

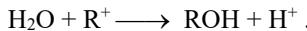
Схему реакции можно записать следующим образом:



Мономолекулярная реакция по механизму  $S_N1$  протекает в две стадии. В результате воздействия полярного растворителя на молекулу алкилгалогенида происходит гетеролитический разрыв (т.е. разрыв связи в молекуле с образованием ионов противоположного знака) частично поляризованной связи  $R^{\delta+}X^{\delta-}$  (первая стадия  $S_N1$ ). Эта стадия протекает медленно и является скоростью лимитирующей для всего процесса:

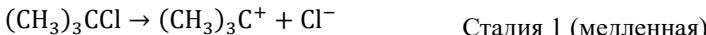


Дальнейшее взаимодействие образовавшегося иона с молекулой растворителя, приводящее к образованию продукта, происходит гораздо быстрее (вторая стадия  $S_N1$ ):



В целом можно отметить, что чем больше связь поляризована, тем больше вероятность реализации механизма  $S_N1$  в полярных средах.

Экспериментально показано, что скорость гидролиза *трет*-бутилхлорида не зависит от  $pH$  раствора, что является кинетическим доказательством протекания реакции по механизму  $S_N1$ :



Таким образом, реакция гидролиза трет-бутилхлорида имеет первый порядок:

$$W = k \cdot [(CH_3)_3CCl]. \quad (4.1.8)$$

Существуют реакции, которые протекают параллельными путями по двум принципиально разным механизмам:  $S_{N1}$  и  $S_{N2}$ .

Одним из примеров такого поведения может служить гидролиз изопропилхлорида, кинетическое уравнение этого процесса имеет вид

$$W = k_1 \cdot [RX] + k_2 \cdot [RX] \cdot [OH^-], \quad (4.1.9)$$

где  $k_1 \cdot [RX]$  - вклад реакции по механизму  $S_{N1}$ ,  
 $k_2 \cdot [RX] \cdot [OH^-]$  - вклад реакции по механизму  $S_{N2}$ .

В целом реакции  $S_{N1}$  могут протекать для алкилгалогенидов, у которых связь R-X легко диссоциирует с образованием стабильного карбокатиона  $R^+$ . Поэтому скорость по  $S_{N1}$  увеличиваются в ряду (рис. 4.1):

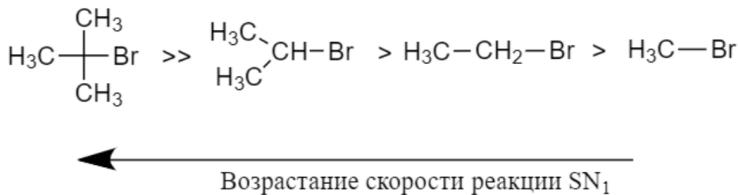


Рис. 4.1. Скорость реакции  $S_{N1}$  для различных алкилгалогенидов

В результате третичные алкилгалогениды обычно вступают в  $S_{N1}$ , а первичные –  $S_{N2}$ -реакции.

Как выше было показано, скорость протекания реакции гидролиза *трет*-бутилхлорида определяется скоростью реакции диссоциации на ионы, поэтому ионизирующая способность растворителя будет иметь принципиальное значение. Ионизирующая способность растворителя связана с его диэлектрической проницаемостью. Согласно закону Кулона, сила электростатического взаимодействия ионов равна:

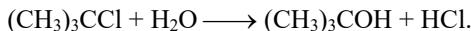
$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon r^2}. \quad (4.1.10)$$

Таким образом, для разноименных зарядов электростатическое взаимодействие тем больше, чем меньше диэлектрическая проницаемость среды. В растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью свободных ионов меньше, по той причине, что они легко образуют ассоциаты

или ионы вообще не образуются (Приложение 1) [6]. Поэтому скорость сольволиза в более полярных растворителях с большей диэлектрической проницаемостью как правило выше чем в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью и полярностью.

Кинетику реакции гидролиза *трем-бутилхлорида* удобно изучать кондуктометрическим методом по изменению электропроводности раствора.

В результате реакции происходит образование сильного электролита – соляной кислоты:



Время	Концентрация $(CH_3)_3CCl$	Концентрация HCl
$t_0$	$C^0_{(CH_3)_3CCl} = C^\infty_{HCl}$	$C^0_{HCl}$
$T$	$C_{(CH_3)_3CCl} = C^\infty_{HCl} - C_{HCl}$	$C_{HCl}$
$t_\infty$	$C^\infty_{(CH_3)_3CCl}$	$C^\infty_{HCl}$

Поскольку реакция протекает по  $S_{N1}$ -механизму и является реакцией первого порядка, можно записать следующее кинетическое уравнение:

$$-\frac{1}{1} \cdot \frac{dC_{(CH_3)_3CCl}}{dt} = k \cdot C_{(CH_3)_3CCl}. \quad (4.1.11)$$

Учитывая вышеприведенное, имеем

$$-\frac{dC_{HCl}}{d\tau} = k \cdot (C^\infty_{HCl} - C_{HCl}). \quad (4.1.12)$$

Разделяем переменные и интегрируем:

$$-\frac{dC_{(CH_3)_3CCl}}{C_{(CH_3)_3CCl}} = k \cdot d\tau, \quad (4.1.13)$$

$$\int_{C^0_{(CH_3)_3CCl}}^{C_{(CH_3)_3CCl}} -\frac{dC_{(CH_3)_3CCl}}{C_{(CH_3)_3CCl}} = \int_{t_0}^t k \cdot d\tau. \quad (4.1.14)$$

Имеем

$$\ln \frac{C^0_{(CH_3)_3CCl}}{C_{(CH_3)_3CCl}} = k(t - t_0). \quad (4.1.15)$$

В ходе лабораторной работы будет измеряться электропроводность раствора. Поскольку единственным сильным электролитом в реакционной системе является соляная кислота, изменение электропроводности опреде-

ляет именно её концентрацию. Тогда выражение (4.1.14), учитывая стехиометрию реакции гидролиза *трет*-бутилхлорида, можно записать следующим образом:

$$\ln \frac{C_{\text{HCl}}^{\infty}}{C_{\text{HCl}}^{\infty} - C_{\text{HCl}}} = k(t - t_0). \quad (4.1.16)$$

Учитывая, что концентрация соляной кислоты ( $C_{\text{HCl}}$ ) в данном случае пропорциональна электропроводности ( $\chi$ ) раствора, будем иметь

$$\ln \frac{\chi_{\text{HCl}}^{\infty}}{\chi_{\text{HCl}}^{\infty} - \chi_{\text{HCl}}} = k(t - t_0). \quad (4.1.17)$$

Для удобства дальнейшего преобразования умножим обе части уравнения на  $(-1)$ :

$$\ln \frac{\chi_{\text{HCl}}^{\infty} - \chi_{\text{HCl}}}{\chi_{\text{HCl}}^{\infty}} = -k(t - t_0). \quad (4.1.18)$$

Потенцируя обе части выражения по основанию  $e$ , имеем

$$\frac{\chi_{\text{HCl}}^{\infty} - \chi_{\text{HCl}}}{\chi_{\text{HCl}}^{\infty}} = e^{-k(t - t_0)}, \quad (4.1.19)$$

$$\chi_{\text{HCl}}(t) = \chi_{\text{HCl}}^{\infty} \cdot (1 - e^{-k(t - t_0)}). \quad (4.1.20)$$

*Трет*-бутилхлорид обладает высокой летучестью, вследствие чего раствор, находящийся в открытом сосуде, теряет часть растворенного вещества из-за перераспределения между жидкой и газовой фазой, в результате гидролизу в растворе подвергается меньшее количество вещества. Кондуктометрический метод позволяет организовать эксперимент таким образом, чтобы исключить наличие свободного объёма газовой фазы над раствором и таким образом получать наиболее надёжные значения константы скорости.

## Экспериментальная часть

Цель работы – экспериментальное определение константы скорости реакции первого порядка методом кондуктометрии на примере реакции сольволиза *трет*-бутилхлорида в различных средах.

## Оборудование и материалы

1. Химический стакан на 50 мл – 5 шт.
2. Мерная колба на 25 мл – 1 шт.
3. Кондуктометр «Анион 4100» или аналог с выносным датчиком – 1 шт. (см. Приложение 7).

4. Измерительная ячейка – 1шт.
5. Шприц на 20 мл для заполнения измерительной ячейки – 1 шт.
6. Компьютер (оциально) – 1 шт.
7. Водный раствор этилового спирта 96 % (об.).
8. *Трет*-бутилхлорид.

*Трет*-бутилхлорид (по рационально-функциональной номенклатуре, по ИЮПАК: 2-метил-2-хлорпропан) – соединение состава  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ , молекула которого имеет форму искаженного тетраэдра (рис. 4.2). При атмосферном давлении имеет температуру плавления  $-26,5^{\circ}\text{C}$  и температуру кипения  $51,5^{\circ}\text{C}$ , при комнатной температуре – бесцветная жидкость, плотность  $0,84 \text{ г}/\text{см}^3$ , давление паров 249 мм рт. ст. (при  $20^{\circ}\text{C}$ ), вещество горюче. Номер химического соединения по CAS: 507-20-0.

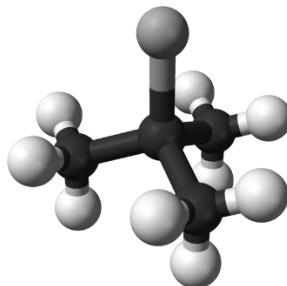


Рис. 4.2. Строение молекулы *трет*-бутилхлорида  
(белые сферы – атомы водорода, черные – углерода, серый – хлор)

### Меры предосторожности

При попадании в глаза снимите контактные линзы. Промывайте глаза проточной водой в течение минимум 15 минут, периодически приподнимая верхнее и нижнее веко. Обратитесь за медицинской помощью. Не используйте какие-либо мази или капли для глаз без указаний медицинского работника.

При попадании на кожу необходимо немедленно промыть большим количеством воды. Осторожно и тщательно промойте загрязненную кожу проточной водой с неабразивным мылом. Обратитесь к преподавателю и за медицинской помощью. Перед повторным использованием постирайте загрязненную одежду.

При попадании внутрь промойте желудок. Немедленно обратитесь за медицинской помощью и, если возможно, покажите этикетку с химическим веществом.

## Выполнение лабораторной работы

Приготовьте по 25 мл водно-спиртовых растворов с содержанием спирта от 25 до 45 % (об.) согласно табл. 4.1.

До начала основного эксперимента проведите холостой опыт, измерив электропроводность водно-спиртовой смеси без добавления *трет*-бутилхлорида.

Таблица 4.1

### Состав растворов для проведения экспериментов

Реагент	Номер опыта				
	1	2	3	4	5
Концентрация раствора спирта в воде, % об.	25	25	30	35	45
Объем <i>трет</i> -бутилхлорида, мкл	40	60	40	40	40

Перед началом кинетических измерений необходимо промыть дистиллированной водой кондуктометрическую ячейку с установленным кондуктометрическим датчиком (рис. 4.3).

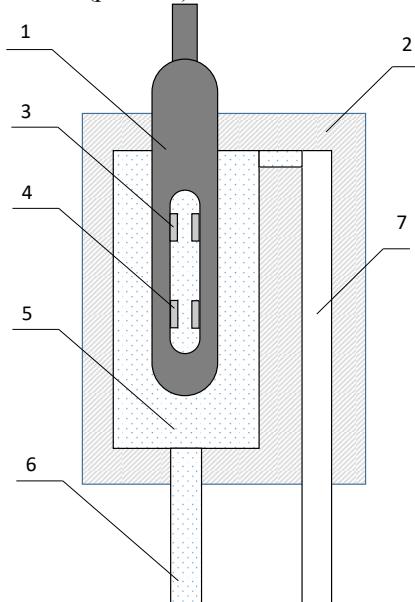


Рис. 4.3. Кондуктометрическая ячейка с установленным датчиком:  
1 – кондуктометрический датчик; 2 – корпус ячейки; 3, 4 – пары измерительных электродов; 5 – исследуемый раствор; 6 – трубка для подключения шприца и ввода раствора; 7 – трубка перелива для выравнивания давления в ячейке

После промывки включите кондуктометр (Приложение 7) и проведите пробное измерение удельной электропроводности, заполнив рабочую ячейку дистиллированной водой, занесите полученное значение в лабораторный журнал.

## Ход эксперимента

Подготовьте секундомер. Перелейте в стаканчик 25 мл водно-спиртового раствора, добавьте в стаканчик автоматическим дозатором согласно табл. 1 необходимый объём *трет*-бутилхлорида и перемешайте полученный раствор. Обратите внимание, что именно момент добавления *трет*-бутилхлорида к водно-спиртовому раствору является началом реакции, поэтому секундомер запускают именно в этот момент.

Возьмите шприц объемом 20 мл, быстро перемешайте раствор наконечником шприца и наберите эту смесь в шприц. Вставьте шприц в соединительную трубку 6 (рис. 4.3), медленно введите смесь в измерительную ячейку, не допуская образования пузырей до заполнения кюветы целиком (необходимо, чтобы исследуемый раствор целиком закрывал электроды 3 (рис. 4.3)). Исследуемый раствор должен доходить до трубки 7 (рис. 4.3), с тем чтобы снизить площадь испарения легколетучего компонента из раствора.

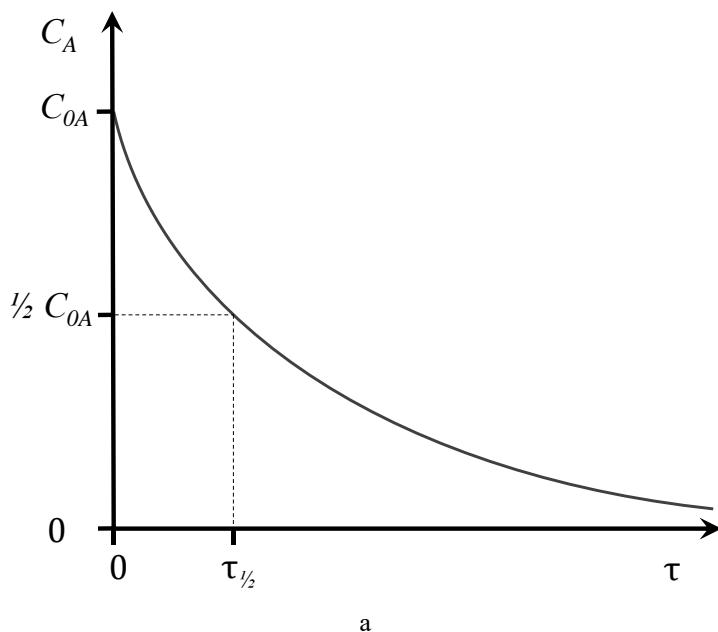
Шприц остается присоединенным к ячейке с помощью трубы в течение всего измерения в качестве затвора.

После завершения измерений в каждом опыте втяните раствор из ячейки обратно в шприц, промойте шприц не менее двух раз дистиллированной водой. Затем промойте ячейку дистиллированной водой при помощи шприца не менее двух раз.

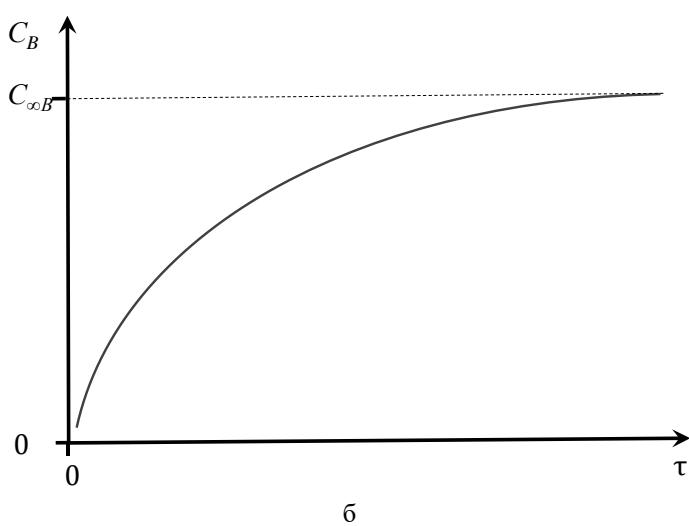
Скорость реакции зависит от концентрации спирта. При содержании спирта от 25 до 45 % время опыта составит от 25 до 50 мин. Эксперимент прекращают, когда показания кондуктометра перестанут меняться в течение 5 минут.

Полученные значения электропроводности в различные моменты времени в виде таблицы вносят в лабораторный журнал и используют для подготовки отчёта.

После окончания экспериментов промывают ячейку и кондуктометрический датчик. Наводят порядок на рабочем месте и плотно закрывают все емкости с реактивами.



a



б

Рис. 4.4. Зависимости концентраций реагента (а) и продукта (б) реакции от времени

## **Обработка экспериментальных данных с кондуктометра**

После завершения эксперимента в ходе подготовки отчёта по работе определяют константу скорости тремя способами:

1. Аппроксимация экспериментального графика уравнением (4.1.19), варьируя параметры  $\chi^\infty$ ,  $k$  и  $t_0$ .

2. Строят линеаризованный график, используя уравнение (4.1.16).

3. Воспользовавшись уравнением, аналогичным (4.1.11), т.е.  $\frac{d\chi}{dt} = k \cdot (\chi^\infty - \chi)$ , строят зависимость производной  $d\chi/dt$  от  $\chi$  и из наклона прямой находят  $k$ .

Для обработки экспериментальных данных и построения графиков рекомендуется использовать специализированное программное обеспечение, например, программу Origin или любую аналогичную программу, например, SciDaVis, распространяемую на условиях свободной лицензии (<https://scidavis.sourceforge.net/>).

Для реакций первого порядка характерны виды зависимости концентрации реагентов и продукта от времени, представленные на рис. 4.4а и рис. 4.4б соответственно.

### **Работа с программой Origin или аналогами**

Загрузите программу Origin или её аналог. Создайте новый пустой лист таблицы для данных (Worksheet).

Экспериментальные данные из журнала переносят в таблицу в виде двух столбцов – «время» и «электропроводность». Если вы ведете экспериментальный журнал в электронном виде, то для импорта экспериментальных данных используйте функцию Import > ASCII в закладке File. Данные будут занесены в таблицу (Worksheet).

Для построения графиков зависимости  $\chi$  от  $t$  для каждого из экспериментов выделите колонки «время» и «электропроводность» («A» и «B»). Выберите функцию «Plot» и выберите «Scatter». Функционал программы позволяет сразу внести названия осей и единицы измерения (X(Y) axis title). Для корректного отображения наименования осей и названий графиков на русском языке рекомендуется использовать шрифты, поддерживающие кириллицу (имеют индекс «CYR» после названия шрифта, например «Arial CYR»).

## Аппроксимация данных

### Способ 1

Для аппроксимации экспериментальной зависимости уравнением (4.1.19), путем варьирования параметров ( $\chi^\infty$ ,  $k$  и  $t_0$ ), делают следующее [1].

В закладке Analysis необходимо выбрать функцию Non-linear curve fit. В меню задайте функцию вида  $y = A \cdot (1 - \exp(-k(x - x_0)))$ .

Для создания функции необходимо выбрать Basic Mode > New, задать наименование и выбрать число параметров (3). В меню Form выберите Y-Script, поставьте галочку на (User Defined Param. Names).

В поле Definition введите имена параметров: A, k, x<sub>0</sub>. В поле Example введите:  $y = A * (1 - \exp(-k * (x - x_0)))$ , нажмите Save, Accept.

Запустите процесс Start fitting. Выберите Active dataset. Задайте предварительные значения параметров A, k и x<sub>0</sub> в открывшейся таблице. Нажмите кнопки 1 Iter и 10 Iter. Выполните несколько итераций, пока значения найденных параметров A, k и x<sub>0</sub> не перестанут меняться, для окончания выберите Done!

После окончания работы расчётного модуля аппроксимации можно перейти в окно с графиком. Для этого необходимо выбрать Window и Graph1. В окне результатов обработки будут представлены следующие величины:

$k$  – константа скорости первого порядка;

A – конечное значение электропроводности.

Сохраните полученные результаты обработки: File > Save Project as.

### Способ 2

Для определения константы скорости путем построения, линеаризованного графика, используют зависимость  $\ln(\chi^\infty / (\chi^\infty - \chi))$  от  $t$  (уравнение (4.1.16)), соответствующее кинетике первого порядка [1]. Конечное значение электропроводности при этом равно величине найденного выше параметра A. Значение  $k$  определяют из графика по наклону получившейся прямой. В программе Origin это реализуется следующим образом.

В рабочий лист таблицы добавляют столбец (Column > Add new columns). При двойном щелчке по названию добавленного столбца «C», выберите Set Column Values, вместо подсказки col(B) – col(A) наберите  $\ln(A / (A - col(B)))$ , нажмите Do it. В качестве значения величины A используют значение, полученное в методе 1.

С использованием рассчитанных значений строят график  $\ln(\chi^\infty / (\chi^\infty - \chi))$  от  $t$ . В закладке Plot выбирают функцию Scatter, где в качестве источ-

ников данных для осей X и Y указывают столбцы «A» и «C». Для построения линейной аппроксимации с учётом метода наименьших квадратов в закладке Analysis выберите Fit linear. По полученным данным находят значение константы скорости.

Сохраните полученные результаты обработки: File > Save Project as.

### Способ 3

Для нахождения константы скорости дифференциальным методом, используя уравнение, аналогичное (4.1.11), т.е.  $\frac{d\chi}{d\tau} = k \cdot (\chi^\infty - \chi)$ , действуют следующим образом [1].

Строят график зависимости  $\chi$  от  $t$ . В закладке Analysis выбирают Calculus > Differentiate. В результате будет получен график производной  $d\chi/dt$ , но в зависимости от времени. Для того чтобы построить график производной от электропроводности, следует вернуться в окно Worksheet. В этом окне появилась новая колонка «B'» – это производная. Постройте зависимость указанной величины от  $\chi$ . Для этого щёлкните по кнопке Plot и выберите Scatter. В появившемся окне Select Columns for Plotting сопоставьте колонку «B» символ X, колонку «B'» – символ Y и нажмите OK.

Для построения линейной аппроксимации с учётом метода наименьших квадратов в закладке Analysis выбирают Fit linear и находят значение константы из наклона прямой.

Сохраните полученные результаты обработки: File > Save Project as.

## Требования к отчету по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе выполняется на подгруппу в машинописном виде или от руки и должен иметь следующую структуру:

- титульный лист с указанием состава подгруппы и даты выполнения работы,
- краткие теоретические аспекты проводимых экспериментов,
- схему экспериментальной установки,
- таблицу с составами реакционных смесей,
- экспериментальные кинетические кривые – графики зависимости удельной электропроводности раствора от времени,
- графики, которые были использованы для определения константы скорости реакции по каждому из трех способов,
- таблицу со значениями константы скорости реакции, полученными путем обработки экспериментальных данных различными способами,
- вывод по работе, включающий заключение о порядке исследуемой реакции и о влиянии параметров эксперимента на кинетику наблюдаемых процессов.

## **Контрольные вопросы**

1. Дайте определение понятиям: скорость химической реакции, константа скорости, порядок реакции.
2. Как по размерности констант скорости реакции определить какого порядка реакция – первого, второго или третьего? Какова размерность скорости реакции?
3. Чему равны нормальные значения предэкспоненциального множителя для простых реакций 1, 2 и 3 порядков?
4. Какие методы определения порядка реакции вам известны?
5. Опишите принцип работы кондуктометра.
6. Опишите дифференциальный и интегральный методы определения константы скорости.
7. Каков механизм реакции сольволиза *трет*-бутилхлорида в водно-спиртовых смесях, какова роль спирта в проведенных вами экспериментах?

## **Список дополнительной литературы**

1. Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика : учеб.-метод. пособие. 2-е изд., перераб. / В.А. Рогов, А.А. Антонов, С.С. Арзуманов и др.; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск : ИПЦ НГУ. 2019. – Ч. 2. Химическая кинетика. – 224 с.
2. Ингольд К. Механизм реакций и строение органических соединений. Москва : Мир, 1959.
3. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / под редакцией Б.П. Никольского. Ленинград : Химия, 1987.
4. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Яселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. Москва : Мир, 2003.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. Москва : Дрофа, 2002.
6. Байрамов В.М. Основы электрохимии. Москва : Академия, 2005.

## **Лабораторная работа № 2. Изучение концентрационных колебаний в реакции Белоусова – Жаботинского**

### **Теоретическая часть**

#### **Химические колебательные реакции. Реакция Белоусова – Жаботинского**

Колебательные процессы в окружающей нас живой природе известны человечеству довольно давно. Колебательные процессы вне живых систем, происходящие в результате химических превращений, впервые описаны в научной литературе Робертом Бойлем (конец XVII в.) как периодические вспышки свечения, наблюдаемые при окислении фосфора. Позднее периодический характер был отмечен для некоторых реакций окисления паров углеводородов и монооксида углерода, а также при исследовании процессов взаимодействия на границе металл-раствор [7]. Последние упомянутые гетерогенные процессы оказались удобными моделями для моделирования биологических колебательных процессов. В частности, процесс окисления перекиси водорода на поверхности ртути, в результате которого наблюдается периодическое образование и растворение пленки оксида на поверхности металлической ртути, получил название *ртутное сердце* (1903). Периодические изменения поверхностного напряжения ртути вызывают периодические колебания капли, сходные с биением сердца [8]. Другой известной моделью является *железный нерв*. Названный так процесс растворения железной проволоки в азотной кислоте внешне по своей динамике, как отмечалось Оствальдом, очень схож с динамикой нервного возбуждения [8]. В силу существовавших в первой половине XX века воззрений укрепилось мнение, что химические колебательные процессы возможны только в гетерогенных системах.

В 1951 г. Борис Павлович Белоусов занялся вопросом нахождения полностью химической аналогии периодического биохимического процесса окисления лимонной кислоты, ранее изученного Х. Кребсом (за изучение данного явления Х. Кребс совместно с Ф. Липманом был удостоен Нобелевской премии по физиологии и медицине в 1953 г.). Б. П. Белоусовым была предложена химическая реакция окисления лимонной кислоты броматом калия ( $KBrO_3$ ) в концентрированной серной кислоте в присутствии ионов церия в качестве катализатора. Экспериментально Белоусовым было установлено, что при протекании данной реакции наблюдается периодическая смена цвета раствора с бесцветного на желтый и обратно. К сожалению, рукописи статьи, направленные в 1951 г. и 1955 г. в «Журнал общей химии» и журнал «Кинетика и катализ» соответственно, были отклонены с

отрицательными рецензиями как противоречащие базовым воззрениям того времени [9], поскольку в рамках равновесной термодинамики такие колебательные процессы, т.е. периодическое самопроизвольное изменение направления протекания реакции, невозможны.

В 1952 г. Алланом Тьюрингом и в 1955 г. Ильей Пригожиным опубликованы работы, по сути, теоретически обосновавшие возможность колебательных реакций в гомогенных системах. Единственная опубликованная работа Белоусова по данной тематике вышла в нерецензируемом «Сборнике рефератов по радиационной медицине» только в 1959 г. В дальнейшем реакция Белоусова активно исследовалась А. М. Жаботинским, которым был предложен её механизм и модель математического описания, что стало большой вехой в изучении колебательных процессов в жидких средах, а класс колебательных реакций окисления органических соединений, катализируемых ионами металлов, получил название реакции Белоусова – Жаботинского (Belousov – Zhabotinsky или BZ-реакций в иностранной литературе). В дальнейшем активные исследования «биологических часов» в одноклеточных организмах, пионерская работа Б. П. Белоусова и её развитие А. М. Жаботинским привели к привлечению большого внимания исследователей по всему миру и детальному исследованию колебательных процессов в гомогенных закрытых системах, а также проведению международных конференций по данной проблематике.

А. М. Жаботинским было показано, что в качестве катализатора могут использоваться не только ионы церия, но и ионы других металлов и комплексные катионы (например, марганца  $Mn^{2+}$  или фенантролиновый комплекс железа  $Fe(phen)_3^{2+}$ ). Для возникновения колебаний в реакционной системе необходимо, чтобы бромат-анион был способен окислить форму катализатора с меньшей степенью окисления (восстановленная форма) и, с другой стороны, форма катализатора с большей степенью окисления (окисленная форма) была способна в свою очередь окислить бромированные и небромированные органические вещества. Например, бромат-анион окисляет  $Ce^{3+}$  до иона  $Ce^{4+}$  (реакция проводится в среде одномолярной серной кислоты, т.к. при этом ионы  $Ce^{4+}$  стабилизируются благодаря образованию координационных связей с ионами  $SO_4^{2-}$  и  $HSO_4^-$ ) [7]. Замена лимонной кислоты возможна на другие легкобромируемые органические кислоты [10, 11]. Однако чаще всего для проведения реакции Белоусова – Жаботинского чаще всего используют малоновую (также трехосновная органическая кислота), окисляющуюся без образования пузырьков диоксида углерода, что более удобно при наблюдении эксперимента.

В настоящее время разработано несколько моделей описания механизма реакции Белоусова – Жаботинского, подробнее рассмотрим их ниже.

### **Модель Филда – Кереша – Нойеса**

Предложенный Филдом, Керешем и Нойесом (ФКН) механизм реакции Белоусова – Жаботинского описывает катализируемое ионами церия окисление малоновой кислоты. Также модель показала хорошее описание реакций окисления других карбоновых кислот в присутствии ионов и комплексов других металлов, например, фероина  $(\text{Fe}(\text{Phen})_3\text{SO}_4$  – комплекса железа (II) с фенантролином [7].

Механизм реакции представляет собой совокупность трёх процессов (A, B и C) (табл. 4.2). Ключевой отличительной чертой является конкуренция между ионами  $\text{Br}^-$  и  $\text{BrO}_3^-$  за взаимодействие с ключевым промежуточным соединением – бромистой кислотой  $\text{HBrO}_2$  (реакции R2 и R5 соответственно).

Процесс B, с одной стороны, имеет автокаталитическую стадию с  $\text{HBrO}_2$  (R5, R6), с другой стороны, он может ингибироваться ионами  $\text{Br}^-$ , которые запускают реакции, конкурирующие с реакциями R5 и R6, в результате ионы  $\text{Br}^-$  определяют преимущественный в конкурентный момент времени процесс (A или B).

Наиболее наглядно указанную особенность реализует схема, представленная на рис. 4.5.

Голубым прямоугольником в левой части рисунка обозначена бромистая кислота ( $\text{HBrO}_2$ ), которая может расходоваться или в направлении, обозначенном красной стрелкой, или в направлении, обозначенном синей стрелкой, так или иначе приводя к образованию броммалновой кислоты ( $\text{Br-MA}$ ). В зависимости от количества ионов  $\text{Br}^-$  реакция с  $\text{HBrO}_2$  будет протекать по направлениям, обозначенным или красной стрелкой (много ионов  $\text{Br}^-$ , идёт реакция R2 – процесс A) или синей стрелкой (мало ионов  $\text{Br}^-$ , идёт реакции R4 – R6 – процесс B).

Таблица 4.2

**Механизм Филда – Кереша – Нойеса реакции Белоусова – Жаботинского [1, 7]**

	Реакция	Номер реакции
Процесс А	$\text{Br}^- + \text{BrO}^{3-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HBrO}_2 + \text{HOBr}$	R3
	$\text{Br}^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{HOBr}$	R2
	$(\text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}) \cdot 3$	R1
	$(\text{Br}_2 + \text{MA} \rightarrow \text{BrMA} + \text{Br}^- + \text{H}^+) \cdot 3$	R8
$\text{Br}^- + \text{BrO}^{3-} + 3\text{H}^+ + 3\text{MA} \rightarrow 3\text{BrMA} + 3\text{H}_2\text{O}$		A=R3+R2+R1+R8
Процесс В	$\text{BrO}^{3-} + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{BrO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	R5
	$2\text{M}^{n+} + 2\text{BrO}_2^\bullet + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{M}^{(n+1)+} + 2\text{HBrO}_2$	R6
	$2\text{M}^{n+} + \text{BrO}^{3-} + \text{HBrO}_2 + 3\text{H}^+ \rightarrow 2\text{M}^{(n+1)+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HBrO}_2$	$G = R5 + R6$
	$2\text{HBrO}_2 \rightarrow \text{BrO}^{3-} + \text{HOBr} + \text{H}^+$	R4
	$\text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	R1
	$\text{Br}_2 + \text{MA} \rightarrow \text{BrMA} + \text{Br}^- + \text{H}^+$	R8
$\text{BrO}^{3-} + 4\text{M}^{n+} + \text{MA} + 5\text{H}^+ \rightarrow 4\text{M}^{(n+1)+} + \text{BrMA} + 3\text{H}_2\text{O}$		$B = 2G + R4 + R1 + R8$
Процесс С	$\text{M}^{(n+1)+} + \text{MA} + \text{BrMA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}^{n+} + f\text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{другие продукты}$	C
<u>Примечание:</u>		
M <sup>n+</sup> , M <sup>(n+1)+</sup> – катионы катализатора в разных степенях окисления, например, Ce <sup>3+</sup> и Ce <sup>4+</sup> ; MA – малоновая кислота; BrMA – бромированное производное малоновой кислоты; f – стехиометрический фактор.		
Оценки констант скорости стадий: k <sub>(R3)</sub> = 2,1 M <sup>-3</sup> c <sup>-1</sup> ; k <sub>(R2)</sub> = 2·10 <sup>9</sup> M <sup>-2</sup> c <sup>-1</sup> ; k <sub>(R5)</sub> = 1·10 <sup>4</sup> M <sup>-2</sup> c <sup>-1</sup> ; k <sub>(R4)</sub> = 4·10 <sup>7</sup> M <sup>-1</sup> c <sup>-1</sup> .		

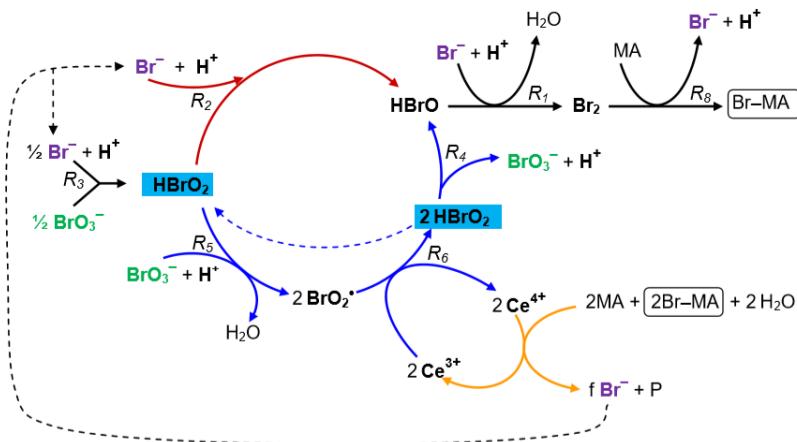


Рис. 4.5. Схема механизма Филда – Кереша – Нойеса реакции Белоусова – Жаботинского [1]

При расходовании  $\text{HBrO}_2$  по процессу В в результате автокаталитического процесса G ( $R_5+R_6$ ) её концентрация возрастает, а окисление  $\text{Ce}^{3+}$  до  $\text{Ce}^{4+}$  идёт с увеличивающейся скоростью (реакция  $R_6$ ). В результате в системе накапливается  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Br}-\text{MA}$ , что способствует запуску процесса С (обозначен рыжей стрелкой), который ведёт к накоплению ионов  $\text{Br}^-$  и восстановлению  $\text{Ce}^{4+}$  до  $\text{Ce}^{3+}$  – цикл замыкается.

Математическое описание изложенной выше модели представляет собой достаточно громоздкую систему нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка, которую для решения практических задач можно существенно упростить без потери информативности [7].

Первой из предложенных упрощённых моделей реакции Белоусова – Жаботинского, базирующихся на механизме ФКН, является модель «Орегонатор» (предложена Филдом и Нойесом из Орегонского университета, дословно Орегон и осциллятор, название взято по аналогии с Брюсселятором Ильи Пригожина, чья группа работала в Брюсселе и предложила одну из первых моделей для количественного описания химических колебаний в изотермических системах) (табл. 4.3) [7]. Данная модель удобна для аналитического исследования и успешно моделирует реакцию Белоусова – Жаботинского.

Таблица 4.3

**Упрощенная модель Орегонатор для механизма ФКН реакции Белоусова – Жаботинского [1, 7]**

Реакция	Номер реакции (ФКН)	Реакция	Номер реакции (Орегонатор)
$\text{BrO}^{3-} + \text{Br}^- \rightarrow \text{HBrO}_2$	R3	$\text{A} + \text{Y} \rightarrow \text{X}$	O1
$\text{HBrO}_2 + \text{Br}^- \rightarrow \text{P}$	R2	$\text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{P}$	O2
$\text{Ce}^{3+} + \text{BrO}^{3-} + \text{HBrO}_2 \rightarrow 2 \text{HBrO}_2 + \text{Ce}^{4+}$	R5+R6	$\text{A} + \text{X} \rightarrow 2\text{X} + \text{Z}$	O3
$2\text{HBrO}_2 \rightarrow \text{Q}$	R4	$\text{X} + \text{X} \rightarrow \text{Q}$	O4
$\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + f\text{Br}^-$	C	$\text{Z} \rightarrow f\text{Y}$	O5

Примечание: A – это  $\text{BrO}_3^-$ , X –  $\text{HBrO}_2$ , Y –  $\text{Br}^-$ , Z –  $\text{Ce}^{4+}$ , P, Q – продукты реакции

Кинетические уравнения, описывающие изменение концентрации автокатализатора ( $[X] = [\text{HBrO}_2]$ ), бромид-иона ( $[Y] = [\text{Br}^-]$ ) и катализатора ( $[Z] = [\text{Ce}^{4+}]$ ), имеют следующий вид [7]:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1 * [A] * [Y] - k_2 * [X] * [Y] + k_3 * [A] * [X] - 2k_4 * [X]^2, \quad (4.2.1)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = -k_1 * [A] * [Y] - k_2 * [X] * [Y] + f * k_5 * [Z], \quad (4.2.2)$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_3 * [A] * [X] - k_5 * [Z]. \quad (4.2.3)$$

При расчётах можно использовать следующие оценки констант скорости:

$$k_1 = 1,34 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1};$$

$$k_2 = 1,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1};$$

$$k_3 = 8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1};$$

$$k_4 = 4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1};$$

$$k_5 = 1 \text{ c}^{-1}; f = 1.$$

Обычно при записи этих уравнений используют безразмерные переменные  $\alpha, \eta, \rho, \tau, s, w, q$ , которые связаны с концентрациями соединений X, Y, Z, A и константами скоростей  $k_1 - k_5$  следующим образом:

$$[X] = \frac{k_1[A]}{k_2} \cdot \alpha, \quad [Y] = \eta, \quad [Z] = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 * k_5} \cdot \rho,$$

$$t = \frac{\tau}{\sqrt{k_1 \cdot k_3 \cdot [A]}}, \quad s = \sqrt{\frac{k_3}{k_1}}, \quad w = \frac{k_5}{\sqrt{k_1 \cdot k_3 \cdot [A]}}, \quad q = \frac{2k_1 \cdot k_4}{k_2 \cdot k_3}.$$

Тогда уравнения (4.2.1) – (4.2.3) перепишутся в виде

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = s \cdot (\eta - \eta \cdot \alpha + \alpha - q \cdot \alpha^2); \quad (4.2.4)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = s^{-1} \cdot (-\eta - \eta \cdot \alpha + f \cdot \rho); \quad (4.2.5)$$

$$\frac{d\rho}{d\tau} = w \cdot (\alpha - \rho). \quad (4.2.6)$$

Математический анализ уравнений (4.2.4) – (4.2.6) в целях обнаружения колебательных решений впервые был проведен Филдом и Нойесом и показал, что при любом  $f > 0$  имеется единственное стационарное решение [12]:

$$\alpha_0 = \frac{1-f-q+[(1-f-q)^2+4q \cdot (f+1)]^{\frac{1}{2}}}{2q}, \quad (4.2.7)$$

$$\eta_0 = \frac{f \cdot \alpha_0}{1+\alpha_0}; \quad (4.2.8)$$

$$\rho_0 = \alpha_0. \quad (4.2.9)$$

Для нахождения колебательных решений нужно определить собственные числа матрицы:

$$\begin{vmatrix} s \cdot (1 - 2q \cdot X_0 - Y_0) & s \cdot (1 - X_0) & 0 \\ -\frac{Y_0}{s} & -\frac{(1 + X_0)}{s} & \frac{f}{s} \\ w & 0 & -w \end{vmatrix} \quad (4.2.10)$$

Если все три собственных числа данной матрицы имеют отрицательные действительные части, то малое возмущение стационарного состояния будет затухать, и система вернётся в состояние покоя. Однако, если хотя бы одно из собственных чисел будет иметь положительную действительную часть, малые возмущения начнут нарастать, при этом возможно появление колебаний. Филдом и Нойесом были исследовано поведение собственных чисел матрицы (4.2.10) при различных значениях параметров  $f$  и  $w$ , таким образом им удалось выяснить области устойчивости и неустойчивости модели Орегонатор [1].

### Модель Лотка – Вольтерра

Более чем за 30 лет до работы Белоусова А. Лотка (1910–1920) не только предсказал существование химических реакций, в ходе которых ко-

лебания концентраций промежуточных продуктов происходят только благодаря гомогенным химическим реакциям, но и предложил первые удачные модели гомогенных колебательных реакций [7]. Однако, как мы уже упоминали выше, существовавшая научная парадигма и низкий экспериментальный уровень исследования механизмов привели к тому, что эти работы не вызвали интереса. Вместе с тем разработанная Лотка модель теоретически показывает возможность появления концентрационных колебаний в простой системе, подчиняющейся закону действующих масс, и демонстрирует связь между колебаниями и автокатализом. Интересно, что предложенная Лотка в 1920 г. модифицированная математическая модель с двумя автокаталитическими стадиями позволила объяснять не только химические, но и популяционные колебания (так называемая задача «жертва–хищник»). Несколько позже эту модель независимо предложил исследовать и Б. Вольтерра.

Для наглядности обсуждения процесса, проводящего к незатухающим колебаниям концентрации реагентов  $X$  и  $Y$ , можно использовать схему, описывающую взаимоотношения между популяциями «хищники» (рыси или волки) и «жертвы» (зайцы или кролики) .

Процесс включает три стадии:

- 1)  $A + X \rightarrow 2X$  – кролики  $X$  размножаются, количество корма  $A$  не меняется;
- 2)  $X + Y \rightarrow 2Y$  – волки  $Y$  размножаются, поедая кроликов;
- 3)  $Y \rightarrow P$  – волки гибнут.

Этому процессу соответствует система кинетических уравнений [1]:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_1 \cdot X - k_2 \cdot X \cdot Y, \\ \frac{dY}{dt} &= k_2 \cdot X \cdot Y - k_3 \cdot Y. \end{aligned}$$

Величина  $A$  включена для удобства в константу скорости  $k_1$ .

Приравнивая к нулю указанные производные можно найти стационарное решение для этой системы:

$$\begin{aligned} 0 &= k_1 \cdot \tilde{X} - k_2 \cdot \tilde{X} \cdot \tilde{Y}, \\ 0 &= k_2 \cdot \tilde{X} \cdot \tilde{Y} - k_3 \cdot \tilde{Y}, \end{aligned}$$

где  $\tilde{X}$  и  $\tilde{Y}$  – стационарные концентрации, которые равны

$$\begin{aligned} \tilde{X} &= k_3/k_2, \\ \tilde{Y} &= k_1/k_2. \end{aligned}$$

Для нахождения решения системы уравнений, при котором возможно изменение концентраций  $X$  и  $Y$  со временем, удобно рассматривать для малых отклонений от стационарного состояния:

$$X = \tilde{X} + x, Y = \tilde{Y} + y.$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(\tilde{X} + x) - k_2(\tilde{X} + x)(\tilde{Y} + y),$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(\tilde{X} + x)(\tilde{Y} + y) - k_3(\tilde{Y} + y).$$

Учитывая, что  $x$  и  $y$  представляют собой малые числа, то членами включающими  $x, y$  можно пренебречь:

$$\frac{dx}{dt} = -k_2 \tilde{X} y$$

$$\frac{dy}{dt} = +k_2 \tilde{Y} x$$

Заменяя  $\tilde{X}$  и  $\tilde{Y}$  на их выражение через константы скорости получаем:

$$\begin{cases} \frac{dy}{dx} = -k_3 \cdot y, \\ \frac{dy}{dx} = +k_1 \cdot x. \end{cases} \quad (4.2.11)$$

Дифференцируя по времени второе уравнение полученной системы, с учётом  $dx/dt = -k_3 \cdot y$ , имеем уравнение описывающее гармонические колебания:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = -k_1 \cdot k_3 \cdot y. \quad (4.2.12)$$

Заметим, что частным решением уравнения (4.2.12) является, например:

$$y = y_0 \cdot \sin \omega t,$$

где  $\omega = \sqrt{k_1 \cdot k_3}$ .

Таким образом, можно констатировать что процесс представляет собой незатухающие гармонические колебания во времени вокруг некоторого состояния, описываемого найденным выше стационарным решением. Общее решение системы уравнений (4.2.11) имеет вид  $y = C_1 \cdot \cos(\omega t) + C_2 \cdot \sin(\omega t)$ . При  $t = 0, x = x_0$  и  $y = y_0$ , имеем

$$x = y_0 \sqrt{\frac{k_3}{k_1}} \sin\left(t \sqrt{\frac{k_3}{k_1}}\right) + x_0 \cos\left(t \sqrt{\frac{k_3}{k_1}}\right),$$

$$y = x_0 \sqrt{\frac{k_3}{k_1}} \sin\left(t \sqrt{\frac{k_3}{k_1}}\right) + y_0 \cos\left(t \sqrt{\frac{k_3}{k_1}}\right).$$

Примером указанных популяционных колебаний могут быть данные о колебании численности канадской рыси и зайца-беляка более чем за 50 лет (рис. 4.6), являющиеся классическим примером задачи «хищник-жертва» [12].

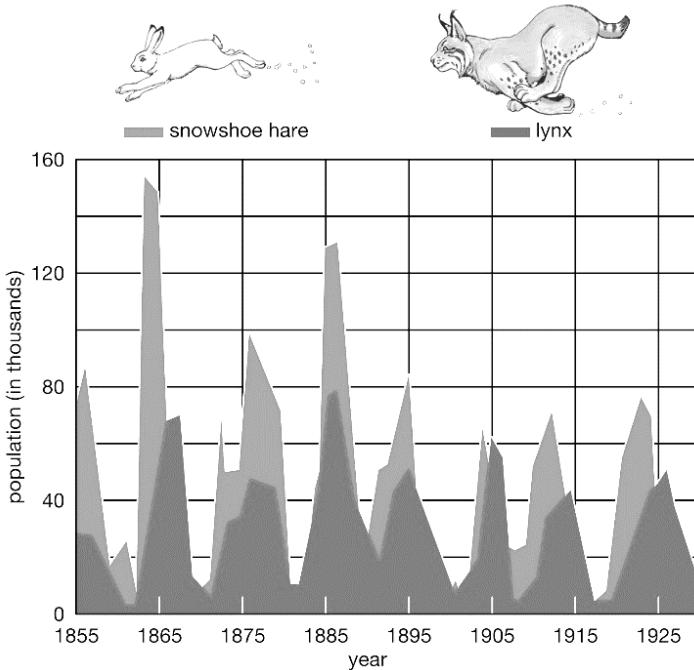


Рис. 4.6. Колебания численности популяции зайца-беляка и канадской рыси за 50 лет [12] (по данным работы [13])

## **Экспериментальная часть**

Цель работы – ознакомление с колебаниями в гомогенных химических системах и расчёт кинетических параметров упрощённой схемы механизма реакции, описывающей колебания.

### **Необходимое оборудование и материалы**

- химический стакан на 25 мл – 3 шт.,
- спектрофотометр – 1 шт.,
- кварцевая кювета толщиной 1 см – 2 шт.,
- компьютер.

### **Исходные реагенты**

- 0,3 М раствор серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),
- 1,5 М раствор серной кислоты,
- кристаллический бромат калия ( $\text{KBrO}_3$ ) (или натрия ( $\text{NaBrO}_3$ )),
- кристаллическая малоновая кислота ( $\text{CO}_2\text{HCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ),
- 0,005 М раствор сульфата церия ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ) в 1,5 М серной кислоте,
- 0,25 М раствор фероина ( $\text{Fe}(\text{Phen})_3\text{SO}_4$ ) в 0,3 М серной кислоте.

### **Выполнение лабораторной работы**

В начале занятия включают спектрофотометр. Для установления рабочего режима и обеспечения стабильной работы спектрофотометр необходимо выдержать не менее 30 минут с момента включения до начала измерений.

### **Исследование колебаний в реакциях, катализируемых ионами церия**

В ходе лабораторной работы делают две серии экспериментов. В первой серии исследуют зависимость режима колебаний от концентрации малоновой кислоты (соотношения  $\alpha = [\text{BrO}_3^-]/[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]$ ). Во второй серии исследуют влияние изменения концентрации малоновой кислоты при прочих постоянных и влияние изменения концентрации бромат аниона при прочих постоянных.

#### **Серия 1. Наблюдение различных режимов колебаний**

Исследуют протекание реакции Белоусова – Жаботинского в трёх рабочих растворах с различной концентрацией малоновой кислоты, объём растворов – 10 мл, концентрации реагентов приведены в табл. 1.

Для каждого из опытов готовят навески бромат калия  $KBrO_3$  и малоновой кислоты, рассчитанные на общий объём рабочего раствора 10 мл (табл. 4.4). Каждую навеску помещают в отдельный химический стакан и приливают в каждый по 4 мл 1,5 М серной кислоты  $H_2SO_4$ .

**Таблица 4.4  
Концентрации реагентов в рабочих растворах 1 серии экспериментов  
(опыты 1–3)**

Реагент	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
$[Ce(SO_4)_2]$ , М	0,001	0,001	0,001
$(BrO_3^-)$ , М	0,06	0,06	0,06
$CH_2(COOH)_2$	0,03	0,3	1,2
$H_2SO_4$ , М	1,5	1,5	1,5
$\alpha = [BrO_3^-]/[CH_2(COOH)_2]$	2	0,2	0,05
Режим колебаний	релаксационный	переходный	квазигармонический

### *Запись кинетической кривой*

Переводят спектрофотометр в режим измерения кинетики. Измерения проводят на длине волнны 380 нм.

Перед началом каждого опыта в химический стакан с приготовленным раствором бромата калия  $KBrO_3$  (4 мл) приливают соответствующий раствор малоновой кислоты (4 мл) и раствор  $Ce(SO_4)_2$  (2 мл) согласно табл. 1 и интенсивно перемешивают не менее 1 мин.

Кювету заполняют этим раствором на 2/3, устанавливают в кюветное отделение спектрофотометра и включают регистрацию кинетики.

### *Порядок работы на спектрофотометре*

1. Выбрать режим работы «кинетика». В настройках выбирают длину волнны 380 нм.

2. Установить в кюветное отделение кювету с «холостой пробой» – раствором серной кислоты. В меню настроек измерения кинетики нажать кнопку «Ноль» – произойдёт запись.

3. После записи значения оптической плотности раствора серной кислоты (ноля) поместить в кюветное отделение кювету с исследуемым раствором. Закрыть крышку кюветного отделения. Нажать кнопку «Старт» в меню измерения кинетики. Начнется регистрация зависимости оптической плотности исследуемого раствора от времени, что в виде графика в реальном времени начнет отображаться в главном окне программы.

4. Регистрацию оптической плотности раствора проводят в течение 20 мин с интервалом 1 с.

Проследить за изменением формы колебаний при уменьшении параметра  $\alpha$  и попытаться объяснить это изменение на основе знания механизма реакции Белоусова – Жаботинского.

## Серия 2. Исследование зависимости периода и амплитуды колебаний от концентраций реагентов (опыты 4–8)

В квазигармоническом режиме исследовать зависимость периода и амплитуды колебаний от концентраций малоновой кислоты и бромата калия. Исследовать протекание реакции в четырёх рабочих растворах, концентрации реагентов в растворах приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5  
Концентрации реагентов в рабочих растворах 2 серии экспериментов  
(опыты 4–8)

Реагент	Опыт 4	Опыт 5	Опыт 6	Опыт 7	Опыт 8 <i>Совпадает с опытом 3 (серии 1)</i>
[Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ], М	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
(BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), М	0,06	0,06	0,1	0,01	0,06
CH <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub> , М	0,8	1,5	1,2	1,2	1,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , М	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Для каждого из опытов готовят навески KBrO<sub>3</sub> и малоновой кислоты, рассчитанные на общий объём рабочего раствора 10 мл (табл. 2). Каждую навеску помещают в отдельный химический стакан и приливают в каждый по 4 мл 1,5 М серной кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Переводят спектрофотометр в режим измерения кинетики. Измерения проводят на длине волн 380 нм.

Аналогично опытам 1–3 перед началом каждого опыта в химический стакан с приготовленным раствором бромата калия KBrO<sub>3</sub> (4 мл) приливают соответствующий раствор малоновой кислоты (4 мл) и раствор Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (2 мл) согласно табл. 2 и интенсивно перемешивают не менее 1 мин, после чего проводят запись кинетических кривых в опытах 4–8 согласно табл. 2 аналогично опытам 1–3. При проведении работы совместно с серией 1 (опыты 1–3) опыт 8 можно не проводить.

## **Исследование колебаний в реакциях, катализируемых ионами железа**

Как упоминалось выше, колебания в реакции окисления малоновой кислоты броматом возможны не только при использовании в качестве катализатора ионов церия. Подходящим катализатором является, например, фенантролиновый комплекс железа  $\text{Fe}(\text{Phen})_3\text{SO}_4$  (фероин). Данная реакция обладает большей наглядностью, поскольку при её протекании наблюдается периодическое изменение цвета реакционной системы с красного на синий и обратно.

Эксперимент проводят по методике, аналогичной описанной выше для реакции с ионами церия.

**!!! Важно обратить внимание, что из-за отличия цвета реакционной системы в случае фероина регистрацию кинетики проводят на длине волны 500 нм. После переключения длины волны в спектрофотометре, перед началом измерения кинетики, необходимо заново провести запись ноля с новой «холостой» пробой уже на длине волны 500 нм.**

Для проведения эксперимента подготовить навески  $\text{KBrO}_3$  и малоновой кислоты, необходимых для приготовления двух растворов объёмом 3 мл каждый:

- 0,32 М  $\text{KBrO}_3$  в 0,3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- 1,2 М малоновая кислота в 0,3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

При проведении эксперимента используют готовый 0,25 М раствор фероина ( $\text{Fe}(\text{Phen})_3\text{SO}_4$ ) в 0,3 М растворе серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Для приготовления рабочего раствора смешивают 3 мл  $\text{KBrO}_3$  и 3 мл малоновой кислоты.

Затем добавляют 0,05 мл раствора 0,25 М  $\text{Fe}(\text{Phen})_3\text{SO}_4$  и перемешивают. Колебательный режим в системе начинает наблюдаться не менее чем через 3 мин после смешения реагентов.

Через 2,5 минуты после начала реакции раствором заполняют кювету ( $l = 1 \text{ см}$ ) и включают регистрацию кинетики (см. порядок работы со спектрофотометром).

### **Требования к содержанию отчёта по лабораторной работе**

Отчет по лабораторной работе выполняется на подгруппу в машинописном виде или от руки и должен иметь следующую структуру:

- титульный лист с указанием состава подгруппы и даты выполнения работы;

- краткие теоретические аспекты проводимых экспериментов;
- методику эксперимента с указанием модели спектрофотометра;
- таблицу с составами реакционных смесей;
- экспериментальные данные (кинетические кривые в координатах оптическая плотность–время);
- интерпретацию полученных данных;
- выводы по проведенной работе.

## Контрольные вопросы к работе

1. Колебательная реакция Белоусова и её модификация, проведённая Жаботинским.
2. Механизм Филда – Кереша – Нойеса (ФКН) реакции Белоусова – Жаботинского. Используя схему механизма рис. 4.5, поясните основные процессы, протекающие на каждом цикле.
3. Модель «Орегонатор», в чем её особенности.
4. Пояснить модель Лотка – Вольтерра, для каких систем она справедлива.
5. Прокомментируйте состав реакционной смеси и системы в состоянии колебаний в исследуемом эксперименте.

## Список дополнительной литературы

1. Колебания и бегущие полны в химических системах / А.М. Жаботинский, Х. Отмер, Р. Филд и др. ; ред.(и авт предисл.) Р. Филд, М. Бургер ; пер. с англ. А.Б. Ровинского, В.Р. Федыкиной / под ред. (и с предисл.) А.М. Жаботинского. Москва : Мир, 1988. 720 с.
2. Жаботинский М.А. Концентрационные автоколебания. Москва : Наука, 1974.
3. Шноль С.Э. Герои, злодеи, конформисты отечественной науки. 4-е изд. Москва : Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2010. 720 ср.
4. Kasperek G.J., Bruice T.C. Observations of an oscillating reaction. The reaction of potassium bromate, ceric sulfase and dicarboxylic acid // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 382–386.
5. Жаботинский А.М. Периодические окислительные реакции в жидкой фазе // ДАН СССР. 1964. Т. 157. С. 392–395.
6. Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика : учеб.-метод. пособие. Ч. 2. Химическая кинетика. 2-е изд. Новосибирск : ИПЦ НГУ, 2019. 224 с.
7. Britannica – lynx | Description, Size, Habitat, & Facts | Britannica [Electronic resource]. URL: <https://www.britannica.com/animal/lynx-mammal>.
8. Tyson R., Haines S., Hodges K.E. Modelling the Canada lynx and snowshoe hare population cycle: the role of specialist predators // Theor. Ecol. 2010. V. 3, N 2. P. 97–111.

## Лабораторная работа № 3. Изучение кинетики образования коллоидных квантовых точек ZnO

### Теоретическая часть

Коллоидные квантовые точки – полупроводниковые нанокристаллы с диаметром полупроводникового ядра от 2 до 20 нанометров, созданные на основе неорганических полупроводниковых материалов CdSe, CuInS<sub>2</sub>, InP, PbS, PbSe, HgTe и т.д. В состав точек входит от нескольких тысяч до сотен тысяч атомов. Для придания долговременной коллоидной стабильности коллоидные квантовые точки покрыты монослоем стабилизатора («шубой» из органических молекул, рис. 4.7). Квантовые точки по своим размерам намного больше молекул люминофоров или молекулярных кластеров. Коллоидные квантовые точки объединяют физические и химические свойства молекул с оптоэлектронными свойствами полупроводников.

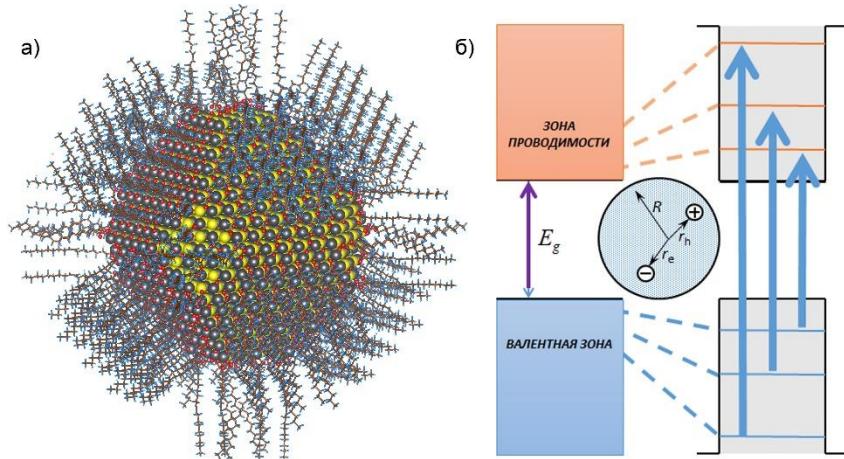


Рис. 4.7. (а) Квантовая точка, покрытая лигандной оболочкой из олеиновой кислоты, (б) зонная структура полупроводника

Квантово-размерные эффекты играют ключевую роль в оптоэлектронных свойствах квантовых точек [14]. Принципиальное отличие квантовых точек от объемного полупроводника состоит в том, что их энергетический спектр дискретен. Электрон в нанокристалле ведет себя, как в трехмерной потенциальной “яме”.

Имеется несколько стационарных уровней энергии для электрона и дырки с характерным расстоянием между ними  $\hbar^2/(2md^2)$ , где  $d$  – это диаметр нанокристалла (квантовой точки) (рис. 4.7б).

Размер квантовой точки вследствие этого определяет ее энергетический спектр. При переходе носителей заряда между энергетическими уровнями в квантовой точке излучается или поглощается фотон, в этом она ведет себя аналогично атому. Благодаря этой аналогии часто квантовые точки называют *искусственными атомами*. Оптическими свойствами квантовой точки, т.е. длинами волн поглощения или люминесценции, можно управлять меняя размер квантовой точки (рис. 4.8).

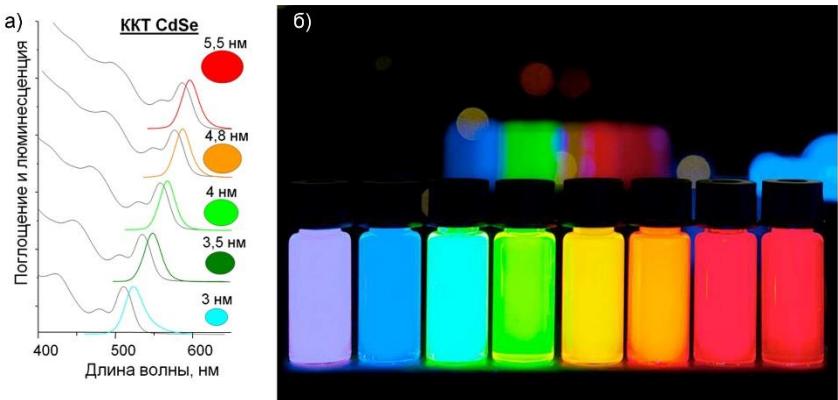


Рис. 4.8. (а) Спектры поглощения и люминесценции ККТ селенида кадмия размером от 3 до 5.5 нм; (б) образцы ККТ CdSe

Одно из важных преимуществ коллоидных квантовых точек над традиционными полупроводниковыми материалами – это возможность их существования в виде коллоидных растворов, иначе называемых золями. Благодаря этому с ними возможны многие технологии (например, нанесения пленок), недоступные для классических полупроводниковых материалов. А возможность изменения энергетического спектра с изменением размера квантовых точек дает огромный потенциал для их практического применения. Уже на сегодняшний день коммерчески доступны приборы с применением коллоидных квантовых точек – телевизоры «QLED» и ИК-камеры контроля качества продукции. При дальнейшем развитии технологии квантовые точки могут найти применение в оптоэлектронных системах, лазер-

рах, противопожарных системах, сенсорах, солнечных батареях, как биологические маркеры, т.е. везде, где требуются перестраиваемые по длине волны поглощения/испускания оптические свойства.

## Определение размеров частиц по спектру

Увеличение эффективной ширины запрещенной зоны  $E_g$  в коллоидных квантовых точках (таких, как оксиды Zn и Ni) является одним из проявлений квантово-размерного эффекта.

Такое поведение электрон-дырочной пары в наночастице сводится к задаче частицы в потенциальной яме из квантовой механики и описывается формулой Брюса.

Благодаря этому можно рассчитать размер наночастиц:

$$E_g^* \cong E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left( \frac{1}{m_e m_e^*} + \frac{1}{m_e m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - \frac{0.124 e^4}{\hbar^2 (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \left( \frac{1}{m_e m_e^*} + \frac{1}{m_e m_h^*} \right)^{-1},$$

где  $E_g^{bulk}$  – ширина запрещенной зоны массивного материала (для ZnO,  $E_g^{bulk} = 3,4$  эВ),  $\hbar$  – постоянная Планка ( $h/2\pi$ ),  $r$  – радиус наночастицы,  $m_e^*$  и  $m_h^*$  – эффективные массы электрона и дырки соответственно,  $m_e$  – масса свободного электрона,  $e$  – заряд электрода,  $\epsilon_0$  диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала.

Второй член обусловлен увеличением энергии в потенциальной яме за счет локализации, а третий – кулоновским взаимодействием дырки и электрона.

Таким образом, мы получаем размеры частиц из ширины запрещенной зоны, которая в свою очередь определяется по спектру поглощения. Ширина запрещенной зоны наночастиц определяется из пороговой длины волны ( $E_g = hc/\lambda_c$ ).

Пример спектра поглощения приведен на рис. 4.9. Пороговая длина волны определяется из пересечения касательной линии к пику поглощения с осью абсцисс (длина волны).

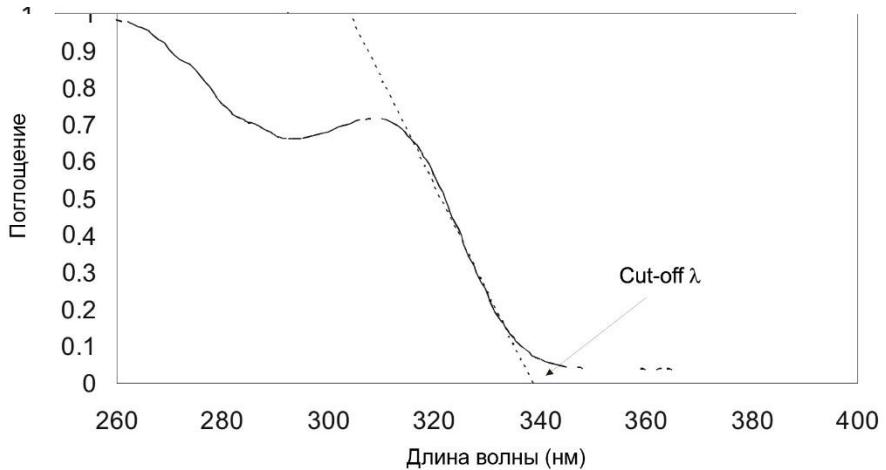


Рис. 4.9. Спектр поглощения золя ZnO

$$E_g^{bulk} = 3,4 \text{ эВ}; \epsilon = 3,7; m_{e^*} = 0,24; m_{h^*} = 0,45;$$

$$R = 8,314 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

### Экспериментальная часть

*Необходимые реактивы и оборудование:*

- гидроксид натрия (хч),
- ацетат цинка двухводный (хч).
- изопропанол (хч),
  
- колба на 50 мл – 2 шт,
- колба на 100 мл – 1 шт,
- автоматические пипетки на 0,1–1,0 и 1,0–5,0 мл,
- аналитические весы, секундомер,
- ёмкость с мокрым снегом или тающим мелким льдом,
- спектрофотометр, кювета толщиной 1 см.

## **Проведение эксперимента**

1. Приготовить раствор 0,2 ммоль  $[Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O]$  в 16 мл изопропанола в 50 мл конической колбе при перемешивании при 65 °C.
2. 8 мл полученного раствора ацетата цинка перенести в коническую колбу на 100 мл с широким горлом (шлиф 29/32) и развести 84 мл изопропанола. Полученную смесь охладить до 0 °C в ледяной бане.
3. Приготовить 30 мл раствора 0,02M NaOH в изопропаноле, растворив NaOH в изопропаноле при 65 °C.
4. Добавить 8 мл раствора 0,02M NaOH к раствору ацетата цинка при 0 °C при интенсивном перемешивании.
5. Полученную смесь греть на водяной бане при 65 °C в течение 1.5 час.
6. В течение нагрева взять пробы по 2 мл в 0, 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 90 мин и померить их спектры поглощения. Пробы берутся с помощью пластикового шприца на 2 мл.

Все растворы должны быть подписаны, для каждого раствора должна быть отдельная подписанная пипетка.

**!!! Важно, чтобы кюветы и пипетки были сухими т.к. присутствие воды в пробах и реакционной смеси ведет к искажению результатов опыта.**

## **Регистрация спектров**

Спектры поглощения приготовленных растворов индикатора снимают в области 250–400 нм. Для этого используют кюветы с длиной оптического пути  $l = 1$  см. Для корректировки базовой линии используют кювету с изопропанолом. Для этого выполняется запись «ноля» в диапазоне волн от 250 нм до 400 нм. Во вкладке «Спектр» в графе «Время накопления» нужно установить значение «среднее», и нажать кнопку «Ноль» для записи базовой линии (рис. 4.10).

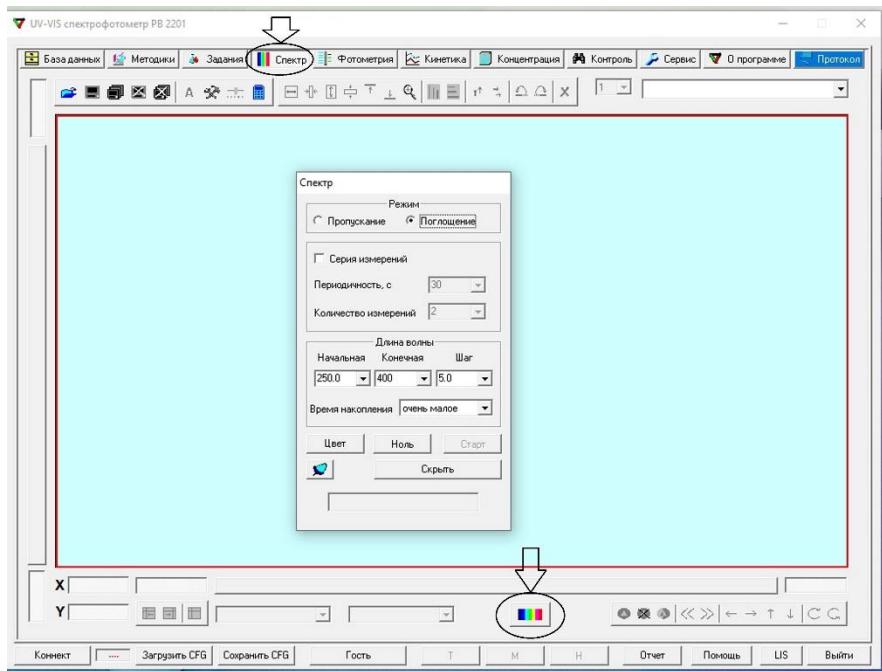


Рис. 4.10. Основное окно программы спектрофотометра

## Меры предосторожности

Рекомендуется проводить опыт в защитных очках в хорошо проветриваемом помещении. Требуется проявлять осторожность при работе с горячими растворами.

## Требования к отчету по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе выполняется на подгруппу в машинописном виде или от руки и должен иметь следующую структуру:

- титульный лист с указанием состава подгруппы и даты выполнения работы;
- краткие теоретические аспекты проводимых экспериментов;
- схему экспериментальной установки;
- таблицу с составами реакционных смесей;
- спектры всех проб с 0 мин по 90 мин (зависимость  $D$  от  $\lambda$ );
- графики зависимости размера наночастиц по времени (зависимость  $d$  от  $t$ );

- полученные результаты в виде таблицы;
- выводы по проведенной работе.

### **Контрольные вопросы**

1. Коллоидные растворы и их свойства.
2. Квантово-размерный эффект. Наночастицы.
3. Объясните изменения спектра поглощения по времени.
4. Как определить размер наночастиц по полученной из спектров ширине запрещенной зоны?
5. Закон Бугера – Ламберта – Бера. Оптическая плотность. Отличия наблюдаемых результатов измерений для истинных растворов, коллоидных растворов и суспензий.
6. Опишите влияние растворителей на скорость реакции гидролиза.

### **Список дополнительной литературы**

1. Васильев Р.Б., Дирин Д.Н. Методические материалы квантовые точки: синтез, свойства, применение. Москва, 2007.
2. Penny S. Hale, Leone M. Maddox, Joe G. Shapter, Nico H. Voelcker, Michael J. Ford, and Eric R. Waclawik J. Chem. Educ. 2005. 82. 5. 775.
3. Разумов В.Ф. Фотоника коллоидных квантовых точек. Иваново : Ивановский гос. ун-т, 2017. 269 с.

## **Лабораторная работа № 4. Изучение кинетики реакции азосочетания методом спектрофотометрии**

### **Теоретическая часть**

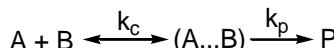
Азокрасители – это органические азосоединения, используемые в качестве красителей. Эти химические соединения содержат в своем составе одну или более азогрупп (-N = N-). Они до настоящего времени являются важнейшим классом красителей, к которым относятся более 50% всех коммерческих синтетических красителей, как по объёму продукции, так и по ассортименту. Мировые продажи в 2019 году составили 31,9 млрд \$. Природные красители, содержащие азогруппу, неизвестны.

На данный момент производятся азокрасители почти всех цветов и оттенков. Они представлены во всех технических областях применения красителей. Хлопковые ткани, как правило, окрашиваются азокрасителями. Также их применяют для окраски бумаги, пластика, в качестве пигментов для цветных карандашей, лаков и красок.

Азокрасители получают обычно путём diazotирования, соответствующих аминов, с последующим азосочетанием.

### **Теория активированного комплекса**

Следующая модель используется в теории активированного комплекса [1]. Исходная частица (в случае мономолекулярной реакции) или частицы (в случае бимолекулярной реакции) по пути к продукту проходят через состояние, называемое активированным комплексом (A...B). Скорость бимолекулярной реакции описывается следующим уравнением:



Эта скорость может быть выражена через константу скорости второго порядка ( $k_2$ ) или через константу скорости стадии, приводящей к образованию продукта  $k_p$ , и константу равновесия  $K_c$ . Для упрощения ситуации будем считать, что реакция происходит в газе и в таком случае размерность концентрации [молекула/м<sup>3</sup>]:

$$W = k_2[A][B] = k_p[A \dots B] = k_p K_c [A][B].$$

Константа скорости  $k_2$  может быть найдена как

$$k_2 = k_p K_c = k_p \frac{N_{A \dots B}/V}{(N_A/V)(N_B/V)} = k_p \frac{N_{A \dots B}}{(N_A N_B)} \frac{V^2}{V} = k_p K_N \frac{V^2}{V}.$$

Константа равновесия  $K_N$  может быть получена методами статистической физики:

$$K_N = \frac{q_{A..B}}{q_A \cdot q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (4.4.1)$$

где  $q_i$  – статсуммы,  $E_0$  – разность энергий нулевых колебаний активированного комплекса и исходных частиц.

Таким образом, получаем

$$k_2 = k_p \frac{(q_{A..B}/V)}{(q_A/V)(q_B/V)} \exp(-E_0/RT). \quad (4.4.2)$$

Поскольку любая частица в газе имеет три поступательные степени свободы, удобно разделить на объём именно поступательные вклады  $q_{tr}$  в статсуммы каждой частицы:

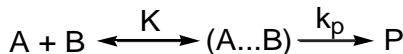
$$q_{tr} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V; \quad (q_{tr}/V) = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2};$$

уравнение (4.4.2) часто записывают в укороченной форме, как

$$k_2 = k_p \frac{q_{A..B}}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right). \quad (4.4.3)$$

При этом входящие в него «статсуммы»  $q_i$  – это статистические суммы, делящиеся на объём и имеющие размерность [ $1/m^3$ ]. Благодаря этому константа скорости  $k_2$  имеет правильную размерность [ $m^3/c$ ].

При расчёте константы  $k_2$  вклад от одной из степеней свободы активированного комплекса (A...B) должен быть рассмотрен особо. Речь идёт о степени свободы, которая соответствует движению по координате реакции. В случае мономолекулярной реакции распада молекулы, происходящей с разрывом слабой химической связи:



Валентное колебание, сопровождающееся растяжением слабой связи A–B, в какой-то момент превращается в поступательное движение двух частиц, получившихся при распаде. Колебательную статсумму этой степени свободы активированного комплекса в дальнейшем обозначаем как  $q_v$ , а всю остальную статсумму активированного комплекса – символом  $q^\#$ .

Величина  $q_v$  при условии, что частота колебаний достаточно мала  $\frac{hv}{k_B T} \ll 1$ , может быть рассчитана как

$$q_v = \left(1 - \exp\left(-\frac{hv}{k_B T}\right)\right)^{-1} = \left(1 - 1 + \frac{k_B T}{hv}\right)^{-1} = \frac{k_B T}{hv},$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана. Поэтому формула для константы скорости  $k_1$  мономолекулярной реакции, аналогичная формуле (4.4.3), запишется как

$$k_1 = k_p \frac{q_v q^\neq}{q_{AB}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = k_p \frac{k_B T}{h v} \frac{q^\neq}{q_{AB}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right).$$

В приведенной формуле содержатся две неизвестные величины: частота колебаний слабой связи  $v$  и константа скорости распада  $k_p$ . Сделаем предположение, что две эти величины равны ( $v \approx k_p$ ). В таком случае

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\neq}{q_{AB}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right).$$

Похожее выражение для константы скорости бимолекулярной реакции:

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\neq}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right).$$

Таким образом, получается основное уравнение теории активированного комплекса в *статистической формулировке*.

### Энтальпия и энтропия активации

Как известно, константа равновесия может быть выражена через свободную энергию Гиббса процесса. При этом основное уравнение теории активированного комплекса в его *термодинамической формулировке* записывается как

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} \frac{1}{c_0^{n-1}} \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\neq}{R}\right), \quad (4.4.4)$$

где  $k$  – константа скорости,  $C_0$  – стандартная концентрация (1 М),  $n$  – молекулярность реакции,  $\Delta G_0^\neq$  – стандартный потенциал Гиббса активации реакции.

Заменяя энергию Гиббса на ее выражение через энталпию и энтропию, получаем

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} \frac{1}{c_0^{n-1}} \exp\left(\frac{\Delta S_0^\neq}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\neq}{RT}\right), \quad (4.4.5)$$

где  $\Delta S_0^\neq$  и  $\Delta H_0^\neq$  – стандартные значения энтропии и энталпии активации.

Достаточно очевидно, что производная от  $\ln(k/T)$  по  $(1/T)$  равна  $(-\Delta H_0^\neq/R)$  при условии, что  $\Delta S_0^\neq$  и  $\Delta H_0^\neq$  не зависят от температуры.

Более того, можно продемонстрировать, что то же самое верно, если данное условие не выполняется. Таким образом, значение  $\Delta H_0^\neq$  можно найти построив график зависимости  $\ln(k/T)$  от  $(1/T)$ .

## Изучение кинетики реакции азосочетания (спектрофотометрия)

На рис. 4.11 представлен предполагаемый механизм азосочетания дикалиевой соли 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты  $\text{Ar}'\text{H}^-$  с солью диазония  $\text{Ar}''\text{N}_2^+$ , полученной из анилина (или пара броманилина) [15]. На первой стадии обратимо протекает образование  $\sigma$ -комплекса, который во второй стадии взаимодействует с основанием (B). В результате взаимодействия образуется продукт азосочетания  $\text{Ar}'\text{N}=\text{NAr}''$  и протонированная форма основания  $\text{BH}^+$ .

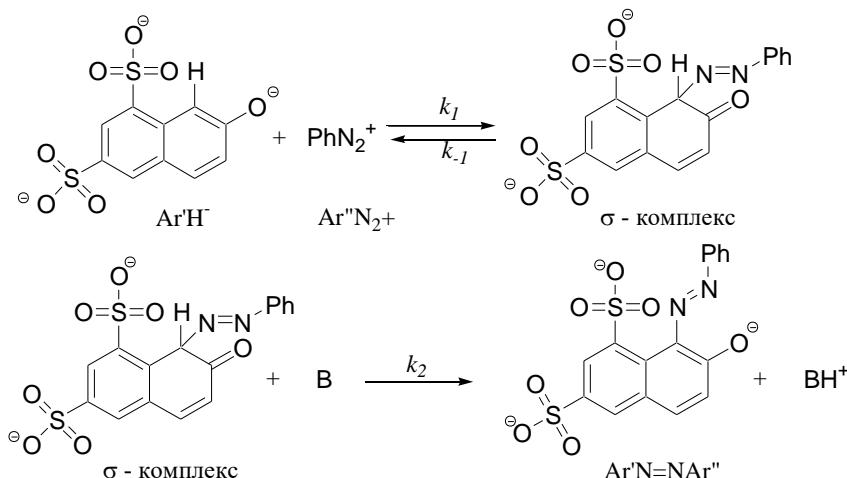


Рис. 4.11. Механизм реакции азосочетания в присутствии оснований

В качестве основания могут выступать органические основания, такие как триэтиламин или 2,6-лугидин (см. также Приложение 3). Кроме основного канала реакции, образование продукта также происходит при взаимодействии  $\sigma$ -комплекса с водой.

По литературным данным, лимитирующей стадией является стадия разрыва связи C–H в  $\sigma$ -комплексе. Доказательством этого может быть, например, обнаружение кинетического изотопного эффекта.

## Изучение кинетики реакции азосочетания

Схему реакции азосочетания можно представить в более сжатом виде (см. рис. 4.12).

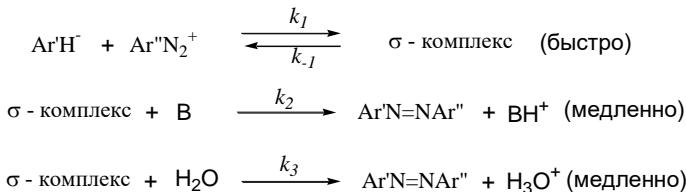


Рис. 4.12. Схема реакции азосочетания в присутствии органического основания и воды

Реакция проводится в буферном растворе при  $\text{pH} = 7$ . Продукт образуется также по параллельному каналу при взаимодействии  $\sigma$ -комплекса с водой (реакция 3). Квазиравновесный режим реализуется при быстром установлении равновесия в реакции 1. В этом случае квазиравновесная концентрация  $\sigma$ -комплекса находится из константы равновесия первой стадии:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\sigma]}{[\text{Ar}'\text{H}^-][\text{Ar}''\text{N}_2^+]}, \quad (4.4.6)$$

$$[\sigma] = \frac{k_1 \cdot [\text{Ar}'\text{H}^-][\text{Ar}''\text{N}_2^+]}{k_{-1}}. \quad (4.4.7)$$

Так как в трансформации задействованы два основания (вода и триэтиламин), то суммарная скорость образования продукта в стадиях 2 и 3 описывается следующим уравнением:

$$W = \frac{d[\text{Ar}'\text{N=NAr}''^-]}{dt} = k_3[\text{H}_2\text{O}][\sigma], \quad (4.4.8)$$

$$\frac{d[\text{Ar}'\text{N=NAr}''^-]}{dt} = \left( \frac{k_1 k_3}{k_{-1}} [\text{H}_2\text{O}] + \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{B}] \right) \cdot [\text{Ar}'\text{H}^-][\text{Ar}''\text{N}_2^+]. \quad (4.4.9)$$

Выражение (4.4.9) можно переписать как

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

$$\frac{d[\text{Ar}'\text{N=NAr}''^-]}{dt} = k_{eff}[\text{Ar}'\text{H}^-][\text{Ar}''\text{N}_2^+], \quad (4.4.10)$$

где  $k_{eff}$  – эффективная константа скорости реакции, которая определяется из экспериментальных данных. При этом считается, что концентрация

воды постоянна, т.к. она находится в большом избытке. Также концентрация основания  $[B]$  считается постоянной при небольших степенях превращения, т.е. на начальных участках кинетических кривых:

$$k_{eff} = k'_3 + \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [B] = k'_3 + k'_2 [B]. \quad (4.4.11)$$

Кинетику реакции удобно изучать спектрофотометрически по скорости образования азокрасителя  $\text{Ar}'\text{N} = \text{NAr}^{\bullet\bullet}$ .

Перепишем уравнение (4.4.10) более компактно, с использованием буквенных обозначений для начальных и текущих концентраций продукта и исходных:

$x$  – текущая концентрация продукта, т.е. азокрасителя  $[\text{Ar}'\text{N} = \text{NAr}^{\bullet\bullet}]$ ,

$a$  – начальная концентрация соли исходной 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты  $[\text{Ar}'\text{H}]$ ,

$c$  – начальная концентрация исходной диазосоли  $[\text{Ar}''\text{N}_2^+]$ .

$$\frac{dx}{dt} = k_{eff}(a - x)(c - x).$$

Решая уравнение, получаем

$$\frac{1}{(a - c)} \cdot \ln \frac{1 - \frac{x}{a}}{1 - \frac{x}{c}} = k_{eff} t. \quad (4.4.12)$$

Чтобы определить константы  $k'_2$  и  $k'_3$ , нужно построить зависимость (4.4.11) константы  $k_{eff}$  от начальной концентрации основания (триэтиламина)  $[B]_0$ . Константа  $k'_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$  находится из наклона прямой, а константа  $k'_3$  – из отрезка, отсекаемого на оси ординат  $Y$ .

Из литературных данных известно [3], что отношение констант скорости  $k_2/k_{-1} = 2.5 \text{ M}^{-1}$ .

Значение константы скорости  $k_1$  рассчитывается на основании этой информации.

*Цель лабораторной работы – расчет констант  $k_{eff}$ ,  $k'_2$  и  $k'_3$ , а также оценка константы скорости  $k_1$ , где  $k_{eff}$  – эффективная константа скорости суммарной реакции азосочетания, а  $k'_2$  и  $k'_3$  – эффективные константы скорости образования продукта при реакции с органическим основанием (триэтиламином) и с водой соответственно.*

### Экспериментальная часть

*Необходимое оборудование и материалы:*

- аналитические весы, секундомер,
- спектрофотометр,
- кювета толщиной 1 см,
- мерные колбы на 25 мл – 6 шт.,
- стаканчики на 50 мл – 3 шт.,
- автоматические пипетки на 0,1–1,0 и 1,0–5,0 мл,
- охлаждающая баня (ёмкость с мокрым снегом или тающим мелким льдом),
- 2-нафтоль-6,8-дисульфокислоты дикалиевая соль (торговое название – Г-соль),
- анилин,
- нитрит натрия,
- триэтиламин,
- 1 М раствор HCl,
- буферный раствор (pH = 7,0).

В работе используют следующие готовые растворы.

1. *Фосфатный буферный раствор pH 7,0 (буфер Соренсена)*  
(Приложение 2).

Буфер готовится смешением 39 мл раствора А (3,12 г NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O в 100 мл воды) и 61 мл раствора Б (7,17 г Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O)+ 3,73 KCl.

2. *Раствор триэтиламина: 0,05 М в буферном растворе.*

3. *Раствор анилина (0,96 г) в 1 М соляной кислоте (30 мл).*

Студенты готовят 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<sub>2</sub> в 10 мл воды в стаканчике.*

6. *Диазониевый раствор 0,02 М в воде готовят при охлаждении (T = 0–5 °C).*

Стаканчик с 1,5 мл раствора анилина в соляной кислоте перенести в ледянную баню (ёмкость со снегом или наколотым льдом). К этому раствору медленно добавить 10 мл охлаждённого раствора NaNO<sub>2</sub>. Полученную реакционную смесь перенести в 25 мл мерную колбу и довести до 25 мл охла-

ждённой дистиллированной водой. На всем протяжении лабораторной работы колба с полученным диазониевым раствором хранится в охлаждающей бане при 0 °C.

**Все растворы должны быть подписаны, для каждого раствора должна быть отдельная подписанный пипетка.**

### *Подготовка эксперимента*

Прежде чем переходить к измерению кинетики реакции, необходима подготовка. Предварительно не менее чем за 10 минут до начала измерений нужно включить фотометр и подождать установления стабильного рабочего режима. Для определения рабочей длины волны нужно произвести измерение спектра реакционной смеси после завершения реакции и спектра исходных растворов волны в диапазоне 400–550 нм.

Рекомендуется задать длину волны 500 нм, время регистрации 10 мин, интервал между точками 5 с.

Базовая линия измеряется относительно буферного раствора, как описано в инструкции.

### *Проведение эксперимента. Приготовление рабочих растворов*

При выполнении работы проводят пять опытов с разной концентрацией основания (триэтиламина) в рабочих растворах (табл. 4.6).

Таблица 4.6  
Состав растворов для проведения экспериментов

<b>Номер опыта</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Объем раствора №4 Г-соли (0,05 M), мл	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Начальная концентрация Г-соли в растворе (a), М	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Объем раствора №2 орган. основания (триэтиламина) (0,05 M), мл	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Начальная концентрация триэтиламина в растворе [B] <sub>0</sub> , М	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006
Объем раствора №6 соли диазония (0,02 M), мл	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Начальная концентрация 6 диазониевой соли в растворе (c), М	$8 \cdot 10^{-4}$				
Общий объем раствора, мл	25	25	25	25	25

В колбу на 25 мл последовательно наливают:

- 15 мл буферного раствора,
- 1 мл раствора Г-соли и перемешивают!
- раствор триэтиламина в количестве 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мл и перемешивают!
- 1 мл раствора соли диазония.

После добавления диазониевого раствора включают отсчет времени (секундомер) и доводят объем в колбе буфером до метки, после чего раствор тщательно перемешивают с закрытой пробкой.

Кювету вначале ополаскивают приготовленным раствором, после чего заполняют исследуемым раствором на 70–80% во избежание проливания. Кинетические измерения производят с включенным термостатом на 25 С. Регистрацию кинетики начинают спустя ровно одну минуту после прилияния соли диазония. Это время необходимо учесть при построении графиков. В процессе измерения регистрируется изменение оптической плотности раствора от времени.

### Порядок работы на спектрофотометре SOLAR PB2201

#### 1. Установить в кюветное отделение кювету с «холостой пробой».

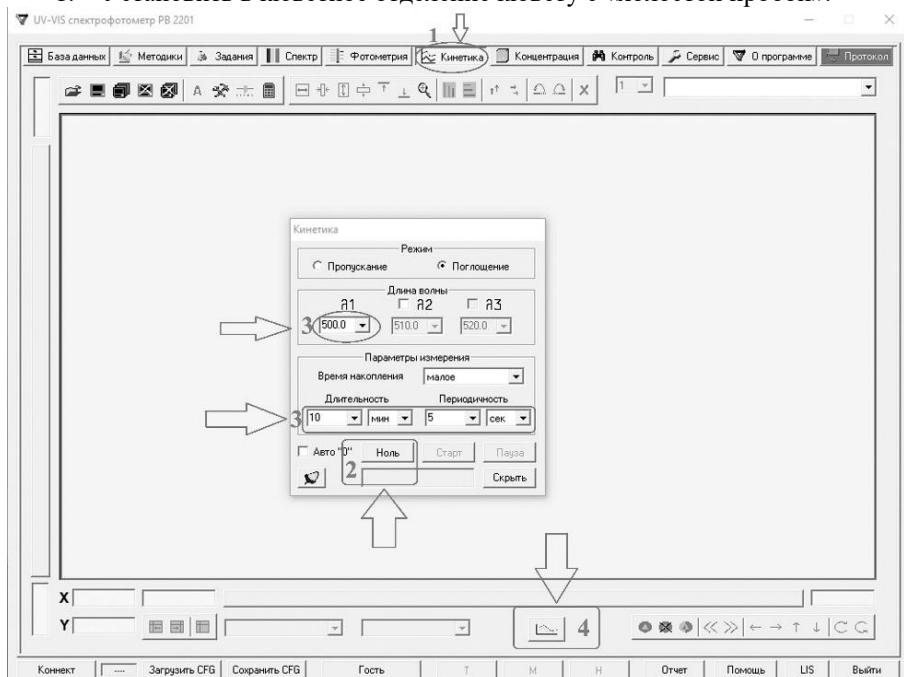


Рис. 4.13. Окно программы с открытой вкладкой «Кинетика»

2. Открыть вкладку «Кинетика» («1» на рис 4.13) в программе спектрофотометра.

3. Произвести измерение базовой линии на холостой пробе. («Ноль», «2» на рис 4.12).

4. Во вкладке «Кинетика» выставить условия измерения («3» на рис 4.12). Поглощение/lambda1 500 нм/ 10 мин/ интервал 5 с.

5. Для проведения измерений установить в кюветное отделение кювету с исследуемым раствором. Убедиться, что в кювете достаточно жидкости и световой пучок проходит через исследуемый раствор.

6. В случае исчезновения окна с настройками измерений «Кинетики» оно восстанавливается нажатием кнопки 4 на рис. 4.12.

Следует помнить, что при обработке кинетических данных используются данные по оптической плотности в диапазоне от 0,2 до 2 единиц.

Для нахождения величины  $D_\infty$  опыт с наибольшим количеством добавленного орг. основания (триэтиламина) проводят первым и сохраняют для получения максимальной конверсии на время измерений других образцов, после чего повторно измеряют. При измерении оптической плотности  $D_\infty$  с использованием кюветы толщиной 1 см могут возникнуть разбавления исследуемого раствора до оптических плотностей ниже 2 единиц. Это разбавление производится буферным раствором, и следует учитывать данное разбавление при расчетах.

## Сохранение данных

Полученные данные необходимо обработать.

Графики зависимости оптической плотности от времени должны быть построены для каждого опыта. Полученные графики должны быть доступны в бумажном или электронном виде для обсуждения.

## Способ расчёта $k_{eff}$ и подготовка данных

Концентрация  $x$  продукта азосочетания определяет оптическую плотность исследуемого раствора на рабочих длинах волн 425 или 500 нм согласно закону Бугера – Ламберта – Бера ( $D = \varepsilon l x$ ).  $D_\infty$  – это значение оптической плотности после завершения реакции, т.е. в полном израсходовании исходной соли диазония  $\text{Ar}^+\text{N}_2^+$ . При этом начальная концентрация продукта будет равна начальной концентрации соли диазония  $\text{Ar}^+\text{N}_2^+$ , при условии отсутствия побочных реакций, т.е.  $x_\infty = c$ . Отсюда следует

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

В таком случае (4.4.12) переписывается как

$$\frac{1}{(a-c)} \cdot \ln \frac{D_\infty - D(\frac{c}{a})}{D_\infty - D} = k_{eff} t. \quad (14.4.3)$$

Здесь  $a$  и  $c$  – начальные концентрации Г-соли и соли диазония в исходном растворе.

Следующая таблица должна быть заполнена и приведена в отчёте.

Таблица 4.7

**Данные для расчёта  $k_{eff}$**

$a$ , моль/л	$c$ , моль/л	$(a-c)$ , моль/л	$c/a$	$D_\infty$

*Расчёт  $k_{eff}$ , и  $k'_2$ ,  $k'_3$  и  $k_1$*

Экспериментальные зависимости оптической плотности  $D$  от времени  $t$  нужно перестроить для всех проведенных опытов в уравнения (4.4.13). Константа  $k_{eff}$  определяется из наклона графиков. Полученные значения  $k_{eff}$  занести в табл. 4.8.

Таблица 4.8

**Данные для расчёта  $k'_2$  и  $k'_3$**

<b>№ опыта</b>	$[B]_0$ , М	$\frac{1}{(a - c)} \cdot \ln \frac{D_\infty - D \left(\frac{c}{a}\right)}{D_\infty - D}$ , $M^{-1}$	$k_{eff}$ , $M^{-1}c^{-1}$
1	0,002		
2	0,003		
3	0,004		
4	0,005		
5	0,006		

Построить график зависимости  $k_{eff}$  от  $[B]$ . Используя уравнение (4.4.11), определить константу  $k'_2 = k_1 k_2 (k_{-1})^{-1}$  и оценить значение  $k'_3$ .

Константа  $k_1$  рассчитывается с учетом известного отношения  $k_2/k_{-1} = 2.5 M^{-1}$ .

### Требования к отчету по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе выполняется на подгруппу в машинописном виде или от руки и должен иметь следующую структуру:

– титульный лист с указанием состава подгруппы и даты выполнения работы;

- краткие теоретические аспекты проводимых экспериментов;
- название спектрофотометра;
- таблицу с составами реакционных смесей;
- сведения о начальной концентрации реагентов  $a$  и  $c$ ;
- исходные кинетические кривые в координатах  $D - t$ ;

- рассчитанные значения констант скорости  $k'_2$  и  $k'_3$  и  $k_1$ ;
- значение  $D_\infty$ ;
- линейные анаморфозы в координатах уравнения (8);
- таблицы 1 и 2;
- график зависимости  $k_{eff}$  от  $[B]$ .

## Контрольные вопросы

1. Основное уравнение теории активированного комплекса в статистической формулировке.
2. Сколько стадий в исследованной реакции азосочетания? Что может выступать в качестве основания на стадии отщепления протона от активированного комплекса?
3. Общая схема вывода основного уравнения теории активированного комплекса.
4. Какие приближения использованы при определении констант реакций?
5. В чем причина использования охлаждающей ледяной бани? К каким последствиям для расчётов кинетических данных приведет ее отсутствие?

## Список дополнительной литературы

1. Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и Кинетика. Ч. 2. Химическая кинетика. 2-е изд. / под общей редакцией В.А. Рогова и В.Н. Пармона. Новосибирск : ИНЦ НГУ, 2019.
2. Уманский С.Я. Теория элементарных химических реакций. Долгопрудный : Интеллект, 2009.
3. Zollinger H. Kinetische Wasserschoffisotopeneffekte und allgemeine Basenkatalyse der Azokupplung // Helv. Chimica Acta. 1955. V. 38. N 6. P. 1597–1616.

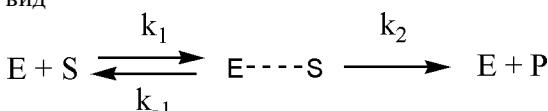
# **Лабораторная работа № 5. Изучение селективности глюкозооксидазы в окислении различных углеводов методом спектрофотометрии**

## **Теоретическая часть**

### **Уравнение Михаэлиса – Ментен**

Ферменты (энзимы) – это сложные белковые молекулы, ускоряющие многочисленные химические превращения в живых клетках, т.е. являющиеся природными катализаторами. Ферменты обладают высокой хемо-, рептио-, стереоспецифичностью по отношению к субстрату и типу реакции. Большинство реакций, катализируемых энзимами, протекает в водных средах при температурах ниже 100°C и нейтральных значениях pH, т.к. они чувствительны к значению pH. Поэтому применение буферного раствора зачастую необходимо для их проведения [16, 17, 18]. Многие ферменты обладают очень высокой селективностью и катализируют превращение либо D-, либо L-изомера субстрата. Например, в рацемической смеси сложных эфиров молочной кислоты фермент липаза Candida Antarctica В ацетилирует только производные D-молочной кислоты [19]. В продуктах ферментативной реакции содержание одного из энантиомеров (R- или S-; D- или L-) может достигать 99,9 %. Исторически ферментативный катализ был первым известным типом асимметрического катализа. До сегодняшнего дня многие типы ферментативного катализа являются единственно возможными типами асимметрической трансформации и получения важных хиральных веществ для фармацевтической или пищевой промышленности.

Схема ферментативной реакции для простейшего односубстратного случая имеет вид



где E – фермент (энзим), S – субстрат, E-S – фермент-субстратный комплекс, P – продукт реакции.

$$W = \frac{k_2 [E_{\text{п}}][S]}{K_M + [S]} = \frac{W_{\max} * [S]}{K_M + [S]}$$

Для анализа подобной схемы можно применить квазивновесное или квазистационарное приближение. Оба подхода приводят к уравнению для скорости реакции, называемому уравнением Михаэлиса – Ментен, описывающим зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата, где  $W$  – начальная скорость реакции,  $[E_{\text{п}}$ ] – общая концентрация фермента,  $[S]$  – начальная концентрация субстрата,  $K_M$  – константа Михаэлиса, являющаяся комбинацией констант  $k_1$ ,  $k_{-1}$  и  $k_2$ .

## Ферментативное окисление углеводов кислородом в присутствии глюкозооксидазы

Глюкоза – моносахарид из класса альдогексоз. Фрагмент глюкозы входит в состав множества природных олиго- и полисахаридов, таких как сахароза, крахмал или целлюлоза. “Гексоза” происходит от греческого “гекса-” и означает шесть, т.е. она относится к моносахаридам из шести атомов углерода. “Альдо-” обозначает принадлежность к альдозам, т.е. к моносахаридам с альдегидной группой ( $-CHO$ ) в открытой форме. Химическая брутто-формула глюкозы –  $C_6H_{12}O_6$ .

В природе встречается только D-глюкоза. Кроме того, различают  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы (аномеры), которые отличаются пространственным расположением полуацетального гидроксила в закрытой циклической форме. В водных растворах при нормальных условиях глюкоза состоит из смеси двух аномеров:  $\alpha$  (36%) и  $\beta$  (64%). Самым термодинамически устойчивым таутомером этой гексозы является  $\beta$ -D-глюкоза в конформации кресла (рис. 4.14).

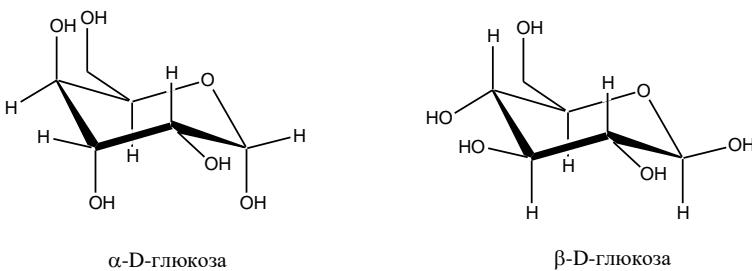


Рис. 4.14. Аномеры D-глюкозы в конформации кресла

В крови человека содержится ряд углеводов, из которых глюкоза является самым важным.

Глюкозооксидазы (D-глюкозо-1-оксидазы) – это ферменты различного происхождения, окисляющие  $\beta$ -D-глюкозу молекулярным кислородом до глюконо-1,5-лактона [20]. В процессе этой трансформации образуется также перекись водорода (см. также Приложение 4).

Молекула глюкозооксидазы имеет четвертичную структуру. Глюкозооксидазы выделены из бактерий, плесеневых грибов и т.д. Этот фермент состоит, как правило, из двух субъединиц (рис. 4.15).

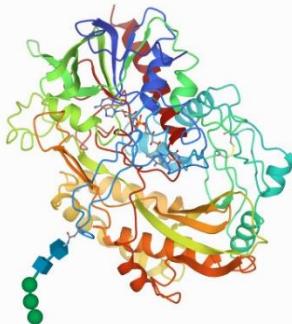
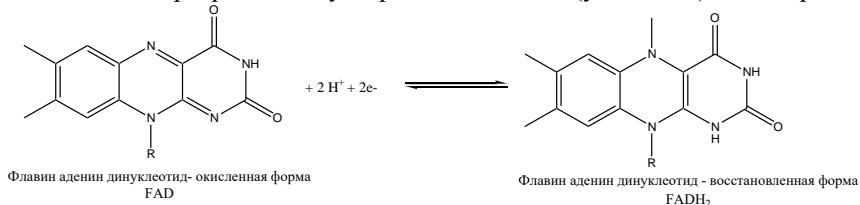


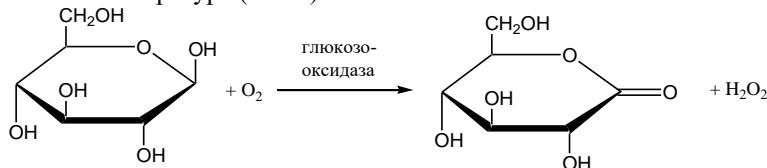
Рис. 4.15. 3D-структура глюкозооксидазы из плесневого гриба *Aspergillus Niger*

Каждая субъединица содержит одну молекулу прочно нековалентно связанного кофермента – флавин-аденин динуклеотида (ФАД). Именно этот структурный фрагмент энзимы ответственен за окислительно-восстановительные превращения субстратов – глюкозы (углеводов) и кислорода.

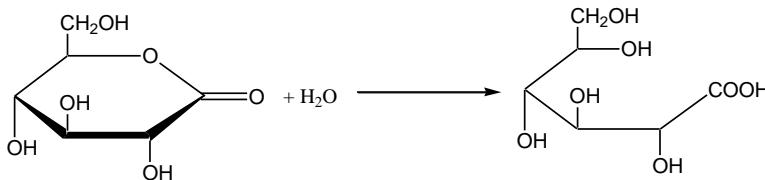


В процессе трансформации ФАД восстанавливается до ФАДН<sub>2</sub>, принимая два электрона и два протона. При взаимодействии ФАДН<sub>2</sub> с молекулярным кислородом образуется перекись водорода и регенерируется ФАД в окисленной форме.

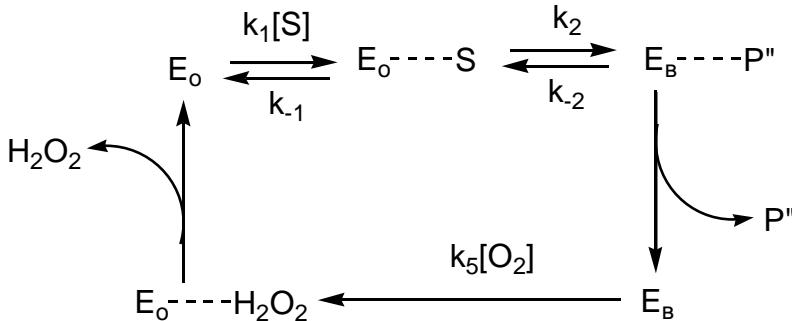
Ферментативное окисление β-D-глюкозы до глюконо-1,5-лактона в присутствии глюкозооксидазы протекает с высокой скоростью уже при комнатной температуре (25 °C):



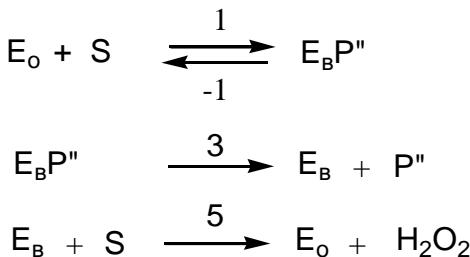
Образующийся глюконо-1,5-лактон гидролизуется водой в условиях реакции до глюконовой кислоты:



Постулируется, что ферментативная реакция протекает по так называемому «пинг-понг»-механизму. Данный механизм предполагает постадийность с последовательным присоединением сначала первого субстрата (глюкозы), затем второго субстрата (кислорода), без образования тройного фермент-субстратного комплекса:



где S – глюкоза, P'' – глюконолактон, Е<sub>о</sub> – фермент с коферментом FAD в окисленной форме, Е<sub>в</sub> – фермент с коферментом FADH<sub>2</sub> в восстановленной форме. Эта же схема в упрощенном виде:



Предполагая первую стадию равновесной, получаем выражение общей концентрации фермента:

$$[\text{E}_n] = [\text{E}_o] + [\text{E}_b] + [\text{E}_b\text{P}] = [\text{E}_b\text{P}]/K_1[\text{S}] + k_3[\text{E}_b\text{P}]/k_5[\text{O}_2] + [\text{E}_b\text{P}].$$

Скорость реакции равна скорости образования продукта Р:

$$W = \frac{d[P]}{dt} = k_3[E_B P] = \frac{k_3[E]}{\frac{1}{k_1[S]} + \frac{k_3}{k_5[O_2]} + 1} = \frac{k_3[E_S][S]}{\frac{1}{k_1} + \left(\frac{k_3}{k_5} + \frac{1}{[O_2]}\right)[S]}$$

При  $\left(\frac{k_3}{k_5} / [O_2] \ll 1\right)$  имеем  $W = \frac{k_3[E_n][S]}{K_1^{-1} + [S]}$ ;  $W_{max} = k_3[E_n]$

При  $\left(\frac{k_3}{k_5} / [O_2] \gg 1\right)$  имеем  $W = \frac{k_5[E_n][O_2][S]}{k_5[K_1] + [S]}$ ;  $W_{max} = k_5[E_n][O_2]$

Если принять, что концентрация кислорода постоянна, то оба уравнения по форме совпадают с классическим уравнением Михаэлиса – Ментен для односубстратной реакции.

### **Практическая часть**

В рамках данной работы изучается хемо- и стереоспецифичность ферментативного катализа по отношению к ряду биологически важных углеводов. Использование ферментов для селективного определения ряда важных метаболитов в биологических многокомпонентных смесях основывается на этом важном их свойстве. Исследуемая в данном опыте глюкозооксидаза активно применяется в клинических анализах для определения концентрации глюкозы в крови. В процессе протекания реакции ферментативного окисления образуется эквимолярное количество пероксида водорода, количество которого можно определить йодометрически.

Альтернативная методика используется во многих современных глюкометрах. Там для определения перекиси реализуется методика основанная на окислении некоторых азотсодержащих органических соединений, таких как орто-толуидин, 2,2-азино-бис-(3-этилбензотиазолин-6-сульфокислота) (ABTS) или 4-аминоантипирин с образованием окрашенных продуктов [6, 7]. Реакции проводятся на тестовых полосках, а фотометрическое определение концентрации глюкозы в крови, основанное на этом методе, занимает несколько секунд.

В нашем опыте для измерения специфичности фермента глюкозооксидазы используется набор из трех моносахаридов (глюкозы, маннозы, ксилозы). В рамках работы сравниваются скорости окисления этих трех углеводов растворённым кислородом воздуха в присутствии глюкозооксидазы.

### **Экспериментальная часть**

Необходимое оборудование и лабораторное стекло:

- мерная колба на 250 мл – 1 шт.,
- стакан на 250 мл – 1 шт.,
- стаканчики на 25 мл – 4 шт.,

- pH-метр,
- UV-VIS спектрофотометр РВ 2201 или аналогичный,
- кварцевая кювета толщиной 1 см,
- автоматические микропипетки на 20 мкл.

Необходимые реагенты:

- набор углеводов,
- дигидрофосфат калия,
- калий йодистый,
- 9 %-й раствор молибдата натрия,
- 0,1 М раствор NaOH,
- раствор глюкозооксидазы (хранится в холодильнике),
- стандартный раствор с известным pH для калибровки pH-метра.

#### *Приготовление 0,05 М фосфатного буфера pH 6,0*

Перед началом опыта pH-метр проверяют по стандартному раствору с известным pH при 25 °C. 1,71 г дигидрофосфата калия растворяют в 200 мл дистиллированной воды в химическом стакане. pH полученного буферного раствора доводится 1 М NaOH до значения 6,0. Содержимое стакана переносят в мерную колбу на 250 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

#### *Приготовление реагента йодида (I-реактив)*

Растворить 0,83 г йодид калия в 8 мл буферного раствора pH 6,0, добавить 2 мл 9 %-го раствора молибдата натрия, перемешать. KI-реактив должен быть приготовлен непосредственно перед опытом и использоваться в течение одного занятия.

#### *Приготовление 10 %-х растворов углеводов*

Растворить 0,5 г углевода (ксилозы, маннозы или глюкозы) в 5 мл буферного раствора pH 6,0.

Рабочий раствор для измерения скорости ферментативной реакции готовят непосредственно в кювете спектрофотометра. Для этого в кювете смешивают приготовленные заранее реагенты (I-реактив, раствор углевода, буфер).

## **Выполнение работы**

Запись кинетических кривых проводят на спектрофотометре Solar (вкладка “Кинетика”, режим поглощения, время накопления “малое”, время съемки спектра – 15 мин, периодичность – 1 с) на длине волны  $\lambda = 390$  нм. Значение температуры термостата (кнопка “Т” на нижней панели программы управления спектрофотометром) устанавливается равным 30 °С. Для каждого углевода кинетика записывается два раза.

В кварцевую кювету помещают:

- 0,4 мл 10 %-го раствора углевода,
- 0,5 мл I-реактива,
- 1,1 мл буферного раствора pH 6,0.

Общий объём раствора в кювете составляет 2 мл.

Автоматической микропипеткой вносят 20 мкл раствора фермента, интенсивно перемешивают и записывают кинетическую кривую.

**!!! Особенно важно достичь равномерного распределения фермента по раствору!**

Выделившаяся в результате ферментативной реакции перекись водорода взаимодействует с I-реактивом с образованием трийодид аниона  $I_3^-$ :



Трийодид ( $I_3^-$ ) обладает интенсивным поглощением в ближней УФ-области. В максимуме линии поглощения при 350 нм коэффициент экстинкции  $\epsilon = 2,5 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , при 390 нм коэффициент экстинкции приблизительно равен  $3 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Результаты записываются в следующую табл. 4.9.

Таблица 4.9

**Пример оформления таблицы с результатами работы**

Субстрат	Начальная скорость реакции, моль $H_2O_2$ в мин на 1 мкл р-ра ГО	Относительная активность
Глюкоза		100 %
Манноза		
Ксилоза		

На основании полученных данных делают вывод о специфичности действия глюкозооксидазы.

## **Требования к отчету по лабораторной работе**

Отчет по лабораторной работе выполняется на подгруппу в машинописном виде или от руки и должен иметь следующую структуру:

- титульный лист с указанием состава подгруппы и даты выполнения работы;
- краткие теоретические аспекты проводимых экспериментов;
- название спектрофотометра;
- сведения об условиях протекания ферментативной реакции: ( $\text{pH}$ ,  $t$ , начальная концентрация углеводов, объём добавляемого раствора фермента);
- первичные экспериментальные данные в виде графиков;
- заполненную таблицу;
- результаты измерений;
- вывод по проведенной работе о специфичности действия глюкозооксидазы.

## **Контрольные вопросы**

1. Катализ. Ферментативный катализ и его особенности. Хемо- и стереоселективность.
2. Принципиальная схема однолучевого спектрофотометра. Основные технические характеристики.
3. Подходы к решению системы кинетических уравнений сложной реакции и используемые при этом приближения.
4. Уравнение Михаэлиса – Ментен.
5. Какова размерность константы Михаэлиса? Каков её смысл?
6. Квазиравновесное и квазистационарное приближение.
7. Решите систему кинетических уравнений простейшей односубстратной ферментативной реакции в квазистационарном приближении.
8. Решите систему кинетических уравнений простейшей односубстратной ферментативной реакции в квазиравновесном приближении.
9. Анаморфозы для расчёта константы Михаэлиса  $KM$  и максимальной скорости реакции  $W_{\max}$ .
10. Сделайте оценку изменения концентрации кислорода в реакционной смеси в процессе проведения измерений. Растворимость кислорода в воде указана в Приложении 3.

## **Список дополнительной литературы**

1. Березин И.В., Клёсов А.А. Практический курс ферментативной кинетики. Москва : МГУ, 1976.
2. Taylor, Kenneth B, Enzyme Kinetics and Mechanisms. Springer, 2002.
3. Галимова М.Х. Ферментативная кинетика : Справочник по механизмам реакций. Москва : КомКнига, 2007.
4. Shuklov I.A., Dubrovina N.V., Schulze J., Tietz W., Kühlein K., Börner A. Ruthenium- and lipase-catalyzed inversion of L-lactates // Tetrahedron Lett. 2012. V. 53. P. 6326–6328.
5. Полторак О., Чухрай Е.: Физико-химические основы ферментативного катализа. Москва : Высшая школа, 1971.
6. Heinzerling P., Schrader F., Schanze S. Measurement of Enzyme Kinetics by Use of a Blood Glucometer: Hydrolysis of Sucrose and Lactose // J. Chem. Educ. 2012. V. 89. P. 1582–1586.
7. Tonyushkina, K., Nichols J. H. Glucose meters: a review of technical challenges to obtaining accurate results // Journal of diabetes science and technology 2009. V. 3. P. 971–80.

## **Заключение**

Основная цель любого лабораторного практикума — это экспериментальное знакомство студентов с теми процессами и явлениями, теоретическое описание которых они изучают в ходе лекционного курса по предмету для его более глубокого усвоения. В ходе прохождения настоящего практикума по химической кинетике, студенты в первую очередь реализуют именно эту цель. Студенты должны экспериментально освоить ключевые подходы к исследованию кинетики различных химических реакций и овладеть анализом протекающих процессов, позволяющим, в том числе, делать заключения о их механизмах, что является крайне важным навыком для исследователя.

По мнению авторов практическое проведение лабораторных экспериментов единственный путь осознать сложность окружающего мира, важность его экспериментального исследования и сформировать у начинающего исследователя аккуратность при подготовке, проведении и обработке результатов эксперимента.

## Приложение 1

### Диэлектрическая проницаемость некоторых распространенных растворителей [1]

Таблица П.1

Наименование растворителя	Диэлектрическая проницаемость (при 20 °C)
Ацетон	21,01
Ацетонитрил	36,64
Бензол	2,28
Бутанол-2	17,26
Вода	80,1
Гексан	1,89
Глицерин	46,53
Диметилсульфоксил	47,24
Диэтиловый эфир	4,27
Дихлорметан	8,93
Нитрометан	37,27
Метанол	33,0
N-метил-2-пирролидон	32,55
Пропанол-2	20,18
Тетрахлорэтилен	2,27 (при 30 °C)
Тетрахлорид углерода	2,24
Толуол	2,38 (при 23 °C)
Хлороформ	4,81
Этанол	25,3
Этилацетат	6,08

1. Haynes W. M., Lide D. R., Bruno T. J. CRC Handbook of chemistry and physics. – CRC press, 2016.

## Приложение 2

### Изготовление фосфатных буферов Соренсона

#### • Раствор A

1. 2.78 г натрия дигидрофосфат моногидрат  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  (или 2.4 г  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  или 3.12 г  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).
2. 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### • Раствор B

1. 5.36 г натрия гидрофосфат гептагидрат  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (или 7.17 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  или 2.84 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ).
2. 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### *Краткая методика приготовления буферов*

1. Смешать объемы растворов А и В в объемах, указанных в таблице, для получения 100 мл раствора с желаемым рН.

Таблица П.2

Раствор А	Раствор В (d1)	pH буфера
92 мл	8 мл	5.8
87.7 мл	12.3 мл	6.0
81.5 мл	18.5 мл	6.2
68.5 мл	31.5 мл	6.5
57 мл	43 мл	6.7
51 мл	49 мл	6.8
45 мл	55 мл	6.9
39 мл	61 мл	7.0
33 мл	67 мл	7.1
28 мл	72 мл	7.2
19 мл	81 мл	7.4
16 мл	84 мл	7.5
10 мл	90 мл	7.7
8.5 мл	91.5 мл	7.8
5.3 мл	94.7 мл	8.0

2. Добавить эквивалентный объем дистиллированной воды для получения 0.1 М фосфатного буфера.

### Приложение 3

#### pKa сопряженных азотсодержащих оснований в воде

Таблица П.3

Наименование	pKa
Алифатические амины	
N-Бензоилпiperазин	7.78
Диметилэтиламин	9.99
Морфолин	8.36
Триэтиламин	10.65
Пирролидин	11.27
Трибутиламин	10.89
Диметилизопропиламин	10.30
Диметиламин	10.64
Диэтиламин	10.98
Замещенные пиридины	
Пиридин	5.14
2-метилпиридин (пиколин)	5.94
2,6-диметилпиридин (лутидин)	6.72
Прочие	
Гидразин	8.1
Гидроксилямин	5.97
Анилин	4.62
Гуанидин	12.5

## Приложение 4

### Растворимость кислорода в воде при давлении 1 атм

Таблица П.4

Температура	Равновесная концентрация растворенного кислорода мг/мл
12	10,75
13	10,50
14	10,26
15	10,03
16	9,82
17	9,61
18	9,40
19	9,21
20	9,02
21	8,84
22	8,67
23	8,50
24	8,33
25	8,18
26	8,02
27	7,87
28	7,72
29	7,58
30	7,44

## Приложение 5

### Микрофотографии ПЭМ коллоидных квантовых точек ZnO

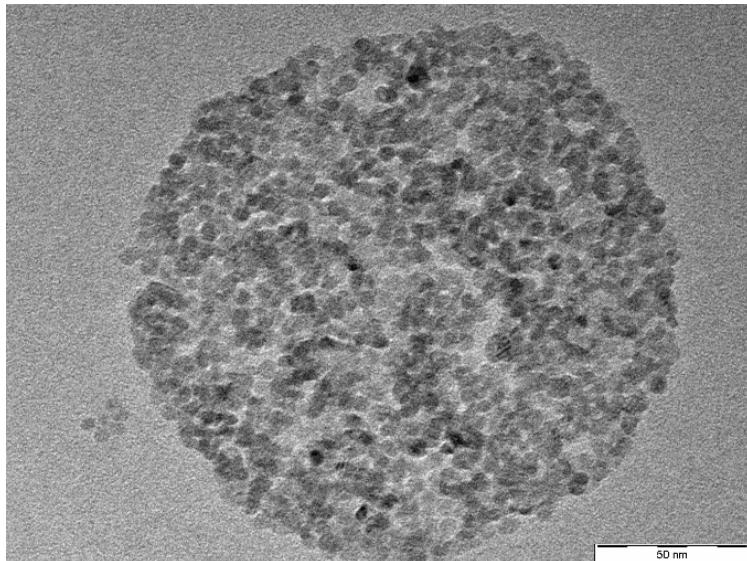


Рис. П.1

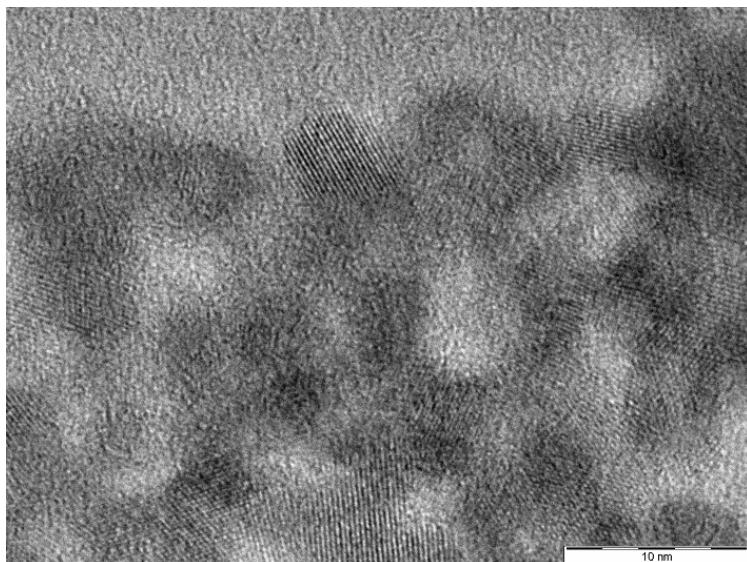


Рис. П.2

## **Приложение 6**

### **Классификация ферментов и подкласса оксидоредуктаз**

По типу катализируемых реакций ферменты подразделяются на шесть классов согласно иерархической классификации ферментов Комиссии по ферментам Международного биохимического союза (IUBMB):

- **EC 1:** Оксидоредуктазы, катализирующие окисление или восстановление.
- **EC 2:** Трансферазы, катализирующие реакции межмолекулярного переноса с одной молекулы субстрата на другую.
- **EC 3:** Гидролазы, катализирующие гидролиз химических связей.
- **EC 4:** Лиазы, катализирующие расщепление или образование связи без окисления или гидролиза.
- **EC 5:** Изомеразы, катализирующие структурные или геометрические изменения в молекуле субстрата.
- **EC 6:** Лигазы, катализирующие образование химических связей между субстратами за счет гидролиза АТФ.

Наиболее распространенные ферменты группы оксидоредуктаз:

1. Дегидрогеназы (EC 1.1.1/EC 1.1.2) – оксидоредуктазы, катализирующие дегидрирование субстрата с акцепторами водорода, отличными от кислорода, например никотинамид или НАДФ.

2. Оксидазы (EC 1.1.3.) – оксидоредуктазы, катализирующие окисление субстратов с молекулярным кислородом в качестве акцептора электронов без включения кислорода в молекулу субстрата.

3. Моноксигеназы (EC 1.13.12.) – оксидоредуктазы, катализирующие внедрение одного атома кислорода в молекулу субстрата с молекулярным кислородом в качестве донора кислорода.

4. Диоксигеназы (EC 1.13.11.) – оксидоредуктазы, катализирующие внедрение 2 атомов кислорода в молекулу субстрата с молекулярным кислородом в качестве донора кислорода.

5. Пероксидазы (EC 1.11.1.) – оксидоредуктазы, катализирующие реакции с пероксидом водорода в качестве акцептора электронов.

## Приложение 7

### Технические характеристики, устройство и особенности использования приборов, применяемых в лабораторном практикуме по химической кинетике

#### 1. Спектрофотометр Solar PB 2201, характеристики и особенности работы

Таблица П.5

##### Технические характеристики спектрофотометра Solar PB 2201

Параметр	Значение
Спектральный диапазон, нм	190 .... 1100
Выделяемый спектральный интервал, нм	2
Точность установки длины волны, нм , не более	+– 0,5
Воспроизводимость установки длины волны нм, не более	+– 0,3
Шаг спектрального сканирования, нм	0,2, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0
Скорость сканирования, нм/мин	50 ..... 5000
Точность фотометрирования, %, не более	1%
Фотометрический диапазон, % Т от –0,3 до 3,0 Б	0,1.... 200
Источник излучения	импульсная ксеноновая лампа
Приемник излучения	кремниевый фотодиод
Внутренние размеры кюветного отделения (Ш x Г x В), мм	110 x 160 x 100
Длина оптического пути, мм, не более	100
Монохроматор	двойной со сложением дисперсии, относитель- ное отверстие 1:4, с ди- фракционными решет- ками 1200 штр/мм



Рис. П.3. Спектрофотометр UV-VIS PB 2201 Solar: 1 – кюветное отделение, 2 – сенсорный дисплей для управления спектрофотометром

### **Сохранение и импорт данных со спектрофотометра Solar PB 2201 Работа со спектрами и их сохранение**

Окно отображения графиков используется во всех закладках программы, в которых присутствует необходимость представлять информацию в наглядном виде. Различают понятия *активного* и *пассивного* графика. Следует отметить, что большинство инструментов применяется **только к активному графику**. Любой из открытых графиков можно сделать активным.

Программа позволяет сохранять спектры в форматах – \*.gr, \*.grs, \*.txt, \*.xls и открывать спектры в форматах \*.gr, \*.grs, \*.txt. Файлы с расширением gr и grs являются «родными» расширениями для приборов Solar и не открываются другими программами. В \*.gr хранится один график и атрибуты графика (включая имя), в файлах с расширением grs может храниться множество графиков с их атрибутами. В файлах с расширением txt сохраняется один или несколько спектров. График в txt представлен в виде двух столбцов в следующем формате: <x-координата точки>\_<y координата точки>.

Этот формат предназначен для экспорта графика в другие приложения, такие как Origin, MathWorks MatLab. Общий вид окна графиков представлен на рис. П.4.

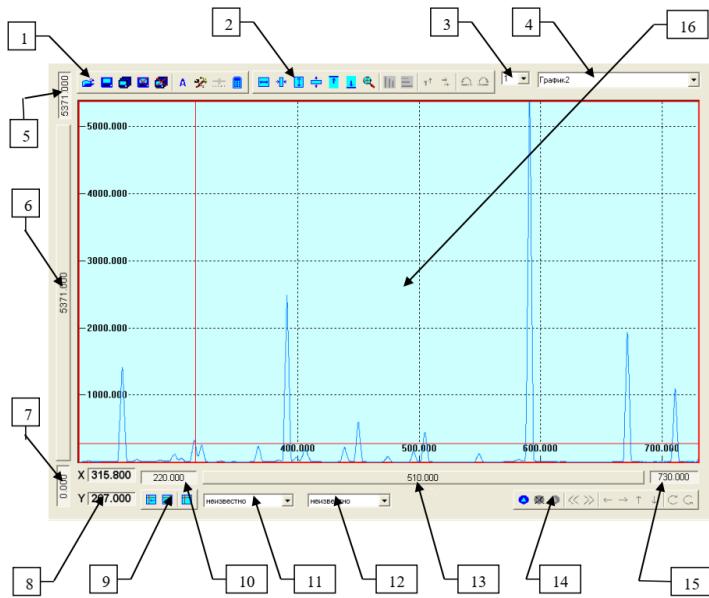


Рис. П.4. Общий вид окна работы с графиками

Панель инструментов 1 включает в себя следующие элементы:



*загрузить график* – команда для загрузки существующего файла графика с расширением **gr** или **txt**;



*сохранить активный график* – команда для сохранения файла графика (**gr**, **txt** или **xls**);



*сохранить все видимые графики* – команда сохраняет все видимые графики в файл с расширением **grs**, **txt** или **xls**;



*атрибуты графика* – команда, позволяющая изменить имя графика и поменять комментарии к нему.

При **сохранении нескольких графиков (сохранить все видимые графики)** в формате **xls** часто происходит неполное сохранение данных.

Следует убедиться в полноте сохраненных данных. При **сохранении нескольких графиков** в формате **txt** данной проблемы не отмечено. При сохранении одиночного графика в любом формате проблем не отмечено.

### Работа с термостатом

При работе с прибором SOLAR PB2201 используется одиннадцатипозиционный термостатируемый кюветный держатель В. Этот держатель необходим в рамках практикума по химической кинетике для опытов с термостатированием.

Рабочий диапазон температур: 15–60 °С. Измерительная ячейка на одну кювету оборудована электронной магнитной мешалкой.



Рис. П.5. Внешний вид термостатируемого кюветного держателя В

**Важно!** Управление термостатом возможно, как через меню самого прибора, так и через программу на компьютере, подключенном к прибору. Для управления термостатом настоятельно рекомендуется использовать управление через программу.

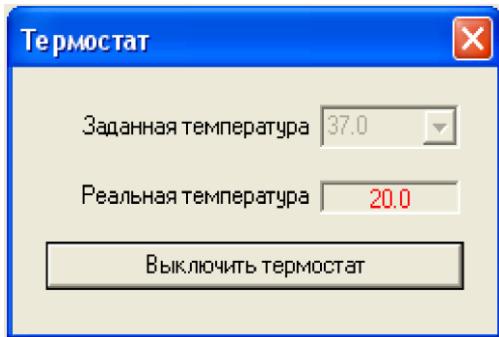


Рис. П.6. Окно управления термостатом

Управление термостатом через программу осуществляется при нажатии кнопки  $T$ , располагающейся внизу окна. При этом открывается диалоговое окно *Термостат*, приведённое на рисунке справа. Для регулирования температуры в поле ввода *Заданная температура* задаётся желаемая температура, в поле вывода *Реальная температура* показывается измеренная. Поле вывода периодически обновляется, и по достижении реальной температуры заданный цвет надписи меняется с красного на зелёный. Кнопка «Включить термостат» включает термостат и заменяется на «Выключить термостат».

### Типы кюветодержателей спектрофотометра и особенности работы с ними

В рамках практикума используется два типа кюветодержателей:

1. Одиннадцатипозиционный термостатируемый кюветный держатель В.

Измерения проводятся в центральной ячейке, обозначенной стрелкой-треугольником. Остальные ячейки позволяют сохранять 10 проб при одинаковой температуре.



Рис. П.7. Одиннадцатипозиционный термостатируемый кюветный держатель В (вид сверху, стрелкой-треугольником обозначена позиция, в которой производят измерения)

2. Пятипозиционный кюветный держатель А – слайдер для кювет шириной от 5 до 100 см.

Данный держатель позволяет быстро переключаться между кюветами для проведений измерений. При работе с этим держателем нужно удостовериться, что луч спектрофотометра проходит через кювету с исследуемым раствором!

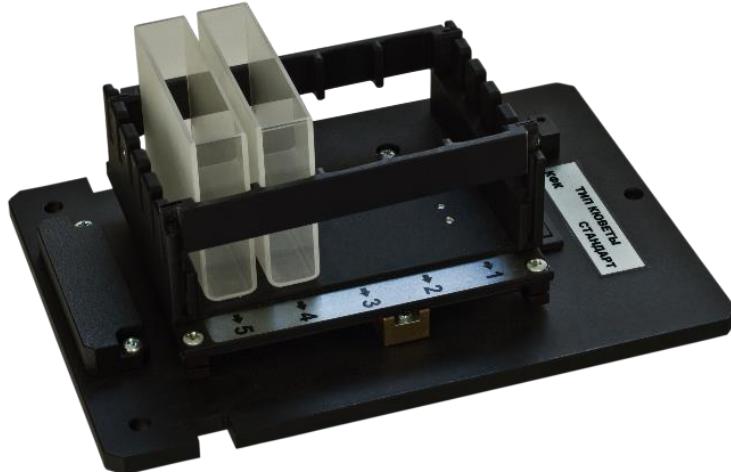


Рис. П.8. Пятипозиционный кюветный держатель А (внешний вид)

## **2. Внешний вид и технические характеристики анализатора Анион 4100**



Рис. П.9. Внешний вид анализатора Анион 4100

Таблица П.6  
**Технические характеристики анализатора Анион 4100**

№ п/п	Величина	Значение
1	Диапазон измерений, мСм/см	0,001...100
2	Дискретность измерений, мСм/см	0,0001...0,1
3	Погрешность измерений, %	± 2

### **3. Аналитические весы и правила работы с ними**

Для выполнения лабораторных работ студенты используют два типа весов:

- 1)      аналитические AND HR-250AZG,
- 2)      лабораторные ВЛТЭ-150.

Ниже приводятся их внешний вид и основные технические характеристики.



Рис. П.10. Внешний вид аналитических весов AND HR-250AZG

Таблица П.7

**Технические характеристики аналитических весов AND HR-250AZG**

№ п/п	Величина	Значение
1	Наибольший предел взвешивания, г	252
2	Дискретность измерения, г	0,0001
3	Предельная погрешность, мг - в диапазоне от 0 до 200 г - в диапазоне от 200 до 252 г	±0,1 ±0,2
4	Размер платформы, мм	90



Рис. П.11. Внешний вид весов ВЛТЭ-150

Таблица П.8  
Технические характеристики весов ВЛТЭ-150

№ п/п	Величина	Значение
1	Наибольший предел взвешивания, г	150
2	Дискретность измерения, г	0,001
3	Предельная погрешность, мг - в диапазоне 0,02 г до 50 г - в диапазоне от 50 г до 150 г	±5 ±10
4	Размер платформы, мм	116

### **Проведение взвешивания**

1. Перед началом взвешивания проверяют правильность установки весов (встроенный в весы уровень показывает, что весы установлены горизонтально, при этом сами весы не качаются).
2. Взвешивание навески производят в бюксе (в случае взвешивания твердых или жидких веществ) или «лодочке», сложенной из кальки (в случае твердых веществ).
3. Вначале производят взвешивание пустой тары и заносят в журнал её массу. Возможно использование функции вычитания массы тары – «тарирования», однако более надёжно отдельно измерять массу тары и вычитать в последующем.
4. Помещают взвешиваемое вещество в бюкс или «лодочку» с помощью шпателя (или пипетки в случае взвешивания жидкостей) до тех пор, пока не будет достигнута необходимая масса навески.
5. Проводят измерение массы тары с навеской (или массы непосредственно навески в случае использования функции «тарирования» весов) и заносят его в журнал.
6. После снятия взвешиваемой навески в бюксе («лодочке») с весов убедиться в том, что весы вернулись к начальным показаниям.

*При взвешивании на аналитических весах необходимо соблюдать следующие правила:*

1. Не следует помещать на чашку весов тяжелые предметы с масой, превышающей предельную для данного типа весов.
2. Не ставить на чашки весов горячие, мокрые и грязные предметы. При работе с жидкостями ни в коем случае не допускать попадания жидкости на весы.
3. Не помещать взвешиваемое вещество непосредственно на чашку весов. Твердые вещества для взвешивания помещать на часовые стекла, в бюксы, в химические стаканы, на листочки бумаги. Жидкости взвешивать в бюксах или в стаканах.
4. При последовательном взвешивании различных веществ в одной лабораторной работе рекомендуется пользоваться одними и теми же весами.
5. После взвешивания ничего не оставлять на весах. При рассыпании вещества на чашку весов ее нужно очистить/вымыть.
6. В случае обнаружения неисправности в технохимических весах, устраниТЬ которую работающий своими силами не может, следует немедленно сообщить об этом преподавателю или лаборанту.

## **Список использованных источников**

1. Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика. Ч. 2. Химическая кинетика. 2-е изд. / под общей редакцией В.А. Рогова и В.Н. Пармона. Новосибирск : ИНЦ НГУ, 2019.
2. Каретников Г.С. и др. Практикум по физической химии. Москва : Высшая школа. 1986.
3. Эткинс П. Физическая химия. Москва : Мир, 1980.
4. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. Москва : Металлургия, 1987.
5. Ингольд К. Механизм реакций и строение органических соединений. Москва : Мир, 1959.
6. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / под редакцией Б.П. Никольского. Ленинград : Химия, 1987.
7. Колебания и бегущие полны в химических системах / А.М. Жаботинский, Х. Отмер, Р. Филд и др. ; ред.(и авт предисл.) Р. Филд, М. Бургер ; пер. с англ. А.Б. Ровинского, В.Р. Федькиной / под ред. (и с предисл.) А.М. Жаботинского. Москва : Мир, 1988. 720 с.
8. Жаботинский М.А. Концентрационные автоколебания. Москва : Наука, 1974.
9. Шноль С.Э. Герои, злодеи, конформисты отечественной науки. 4-е изд. Москва : Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2010. 720 ср.
10. Kasperek G.J., Bruice T.C. Observations of an oscillating reaction. The reaction of potassium bromate, ceric sulfage and dicarboxylic acid // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 382–386.
11. Жаботинский А.М. Периодические окислительные реакции в жидкой фазе // ДАН СССР. 1964. Т. 157. С. 392–395.
12. Britannica – lynx | Description, Size, Habitat, & Facts | Britannica [Electronic resource]. URL: <https://www.britannica.com/animal/lynx-mammal>.
13. Tyson R., Haines S., Hodges K.E. Modelling the Canada lynx and snowshoe hare population cycle: the role of specialist predators // Theor. Ecol. 2010. V. 3, N 2. P. 97–111.
14. Васильев Р.Б., Дирин Д.Н. Методические материалы квантовые точки: синтез, свойства, применение. Москва, 2007.
15. Уманский С.Я. Теория элементарных химических реакций. Долгопрудный : Интеллект, 2009
16. Березин И.В., Клёсов А.А. Практический курс ферментативной кинетики. Москва : МГУ, 1976.
17. Taylor, Kenneth B. Enzyme Kinetics and Mechanisms. Springer, 2002.
18. Галимова М.Х. Ферментативная кинетика : Справочник по механизмам реакций. Москва : КомКнига, 2007.

19. Shuklov I.A., Dubrovina N.V., Schulze J., Tietz W., Kühlein K., Börner A. Ruthenium- and lipase-catalyzed inversion of l-lactates // Tetrahedron Lett. 2012. V. 53. P. 6326–6328.
20. Полторак О., Чухрай Е.: Физико-химические основы ферментативного катализа. Москва : Высшая школа, 1971.

*Учебное издание*

**Попов Виктор Сергеевич  
Шуклов Иван Алексеевич**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ**

Редактор *И. А. Волкова*

Корректор *О. П. Котова*

Компьютерная верстка *В. А. Дружинина*

Дизайн обложки *Е. А. Казённова*

Подписано в печать 29.05.2023. Формат 60 × 84 1/16. Усл. печ. л. 5,75.  
Уч.-изд. л. 4,95. Тираж 30 экз. Заказ № 91.

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования «Московский физико-  
технический институт (национальный исследовательский университет)»  
141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9  
Тел. (495) 408-58-22, e-mail: [rio@mipt.ru](mailto:rio@mipt.ru)

---

Отдел оперативной полиграфии «Физтех-полиграф»  
141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9  
E-mail: [polygraph@mipt.ru](mailto:polygraph@mipt.ru)

ISBN 978-5-7417-0831-6

A standard linear barcode representing the ISBN number 978-5-7417-0831-6.

9 785741 708316 >