

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ОТЧЕТ ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

**Изучение кинетики реакции сольволиза
алкилгалогенидов методом кондуктометрии**

выполнили студенты группы Б04-202

Александров Максим

Кузнецов Роман

Тналиев Тимур

Долгопрудный, 2024 г.

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

В работе используются:

- химический стакан на 50 мл – 5 шт
- Мерная колба на 25 мл – 1 шт
- Кондуктометр «Анион 4100» или аналог с выносным датчиком – 1 шт.
- Измерительная ячейка - 1 шт (H_2SO_4)
- Шприц на 20 мл для заполнения измерительной ячейки – 1 шт
- Водный раствор этилового спирта 96

1 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. Для реакции

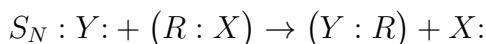
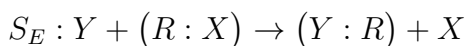
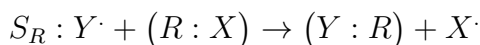


Скорость реакции будет иметь вид

$$W = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dC_B}{d\tau} = \frac{1}{p} \cdot \frac{dC_P}{d\tau} = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

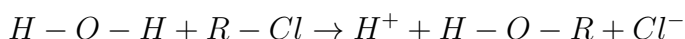
Величину $n = a + b$ называют порядком реакции.

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:

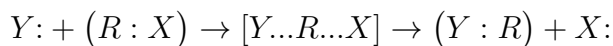


При радикальном замещении (SR) новая связь образуется за счёт одного неспаренного электрона $Y\cdot$ и одного из электронов разрываемой связи. При электрофильном замещении (SE) новая связь образуется за счёт пары электронов атакующей молекулы. Если новая связь образуется за счёт неподелённой пары электронов атакующего агента, то реакция называется нуклеофильным замещением и обозначается SN, а агенты Y: – нуклеофильными агентами. Примерами таких агентов могут служить OH^- , H_2O , NH_3 .

Именно к такому типу реакций относится гидролиз трет-бутилхлорида:



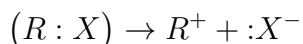
Приведенная выше классификация реакций на S_R , S_E и S_N не учитывает механизма – пути перехода из начального состояния реагирующей системы в конечное. Ингольд с сотрудниками показал, что реакции нуклеофильного замещения могут протекать как по мономолекулярному (S_{N_1}), так и по бимолекулярному (S_{N_2}) механизму. В реакциях, протекающих по бимолекулярному механизму S_{N_2} , 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:



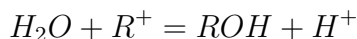
Скорость реакции зависит как от концентрации алкилгалогенида, так и от величины рН. Таким образом, анализ кинетики процесса позволяет доказать бимолекулярный характер механизма данной реакции. Схему реакции можно записать следующим образом



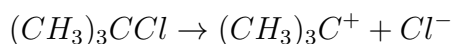
Мономолекулярная реакция по механизму S_{N_1} протекает в две стадии. В результате воздействия полярного растворителя на молекулу алкилгалогенида происходит гетеролитический разрыв (т.е. разрыв связи в молекуле с образованием ионов противоположного знака) частично поляризованной связи (первая стадия S_{N_1}). 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_{N_1}):



В целом можно отметить, что чем больше связь поляризована, тем больше вероятность реализации механизма S_{N_1} в полярных средах. Экспериментально показано, что скорость гидролиза трет-бутилхлорида не зависит от рН раствора, что является кинетическим доказательством протекания реакции по механизму S_{N_1} : Стадия 1 (медленная):



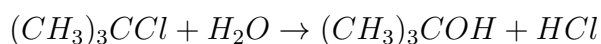
Стадия 2 (быстрая):



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

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

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. В растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью свободных ионов меньше, по той причине, что они легко образуют ассоциаты или ионы вообще не образуются. 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 трет-бутилхлорида удобно изучать кондуктометрическим методом по изменению электропроводности раствора. В результате реакции происходит образование сильного электролита – соляной кислоты:



В ходе лабораторной работы будет измеряться электропроводность раствора. Поскольку единственным сильным электролитом в реакционной системе является соляная кислота, изменение электропроводности определяет именно её концентрацию. 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.

2 Обработка экспериментальных данных

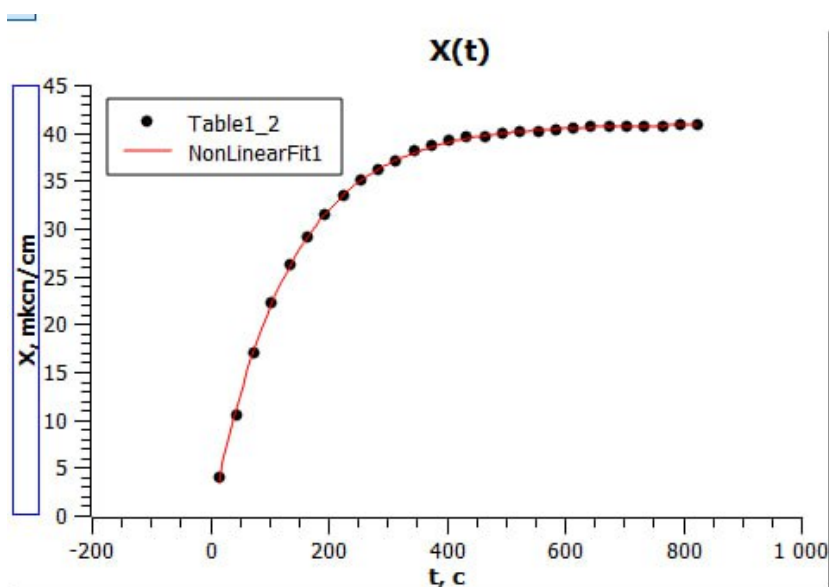


Рис. 1: 1:1

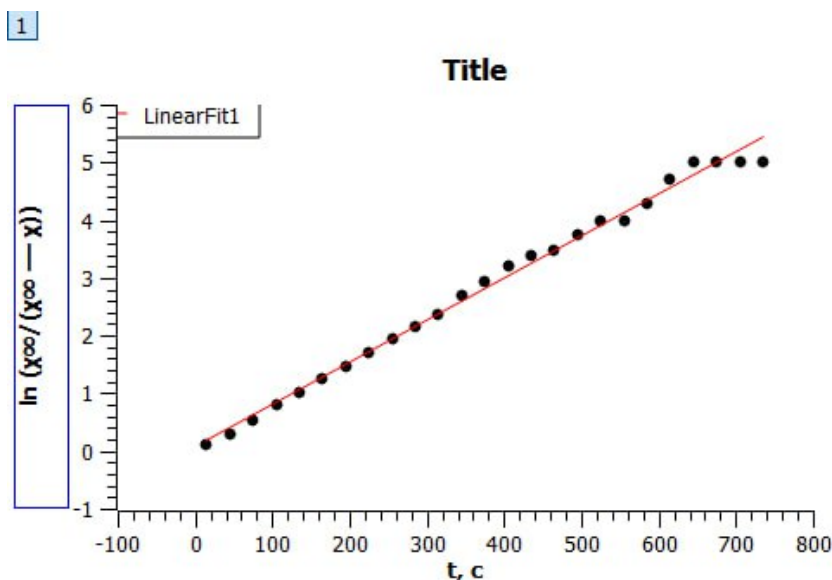


Рис. 2: 1:2

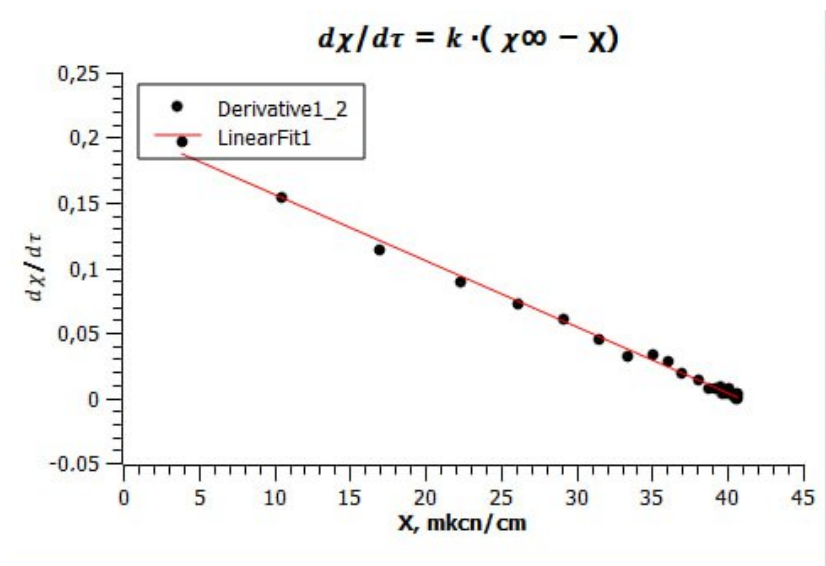


Рис. 3: 1:3

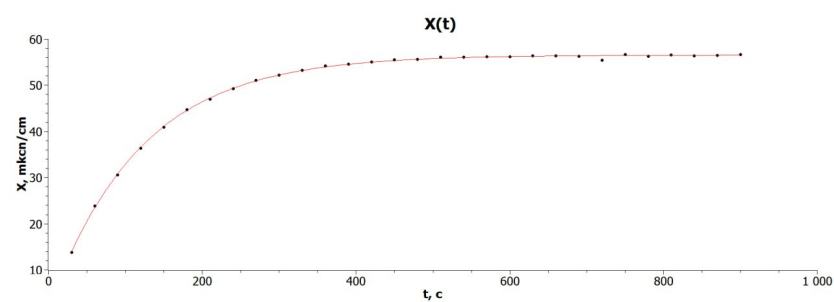


Рис. 4: 2:1

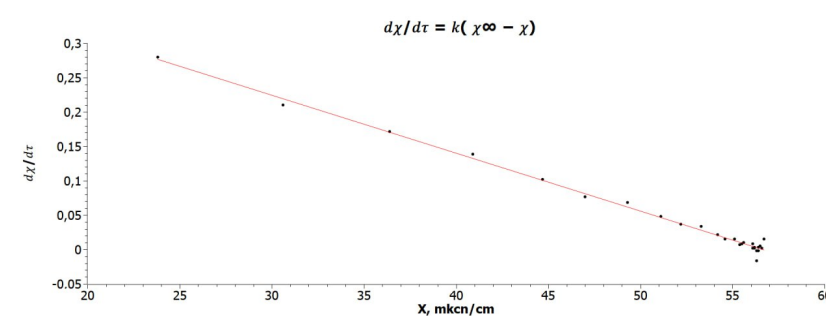


Рис. 6: 2:3

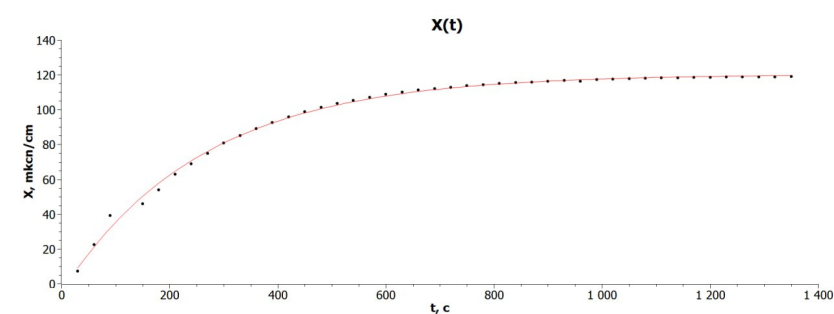


Рис. 7: 4:1

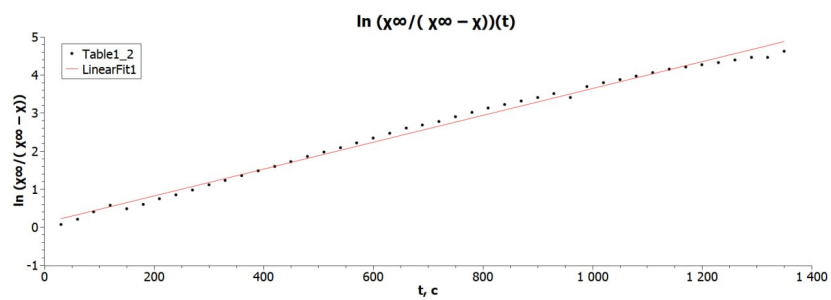


Рис. 8: 4:2

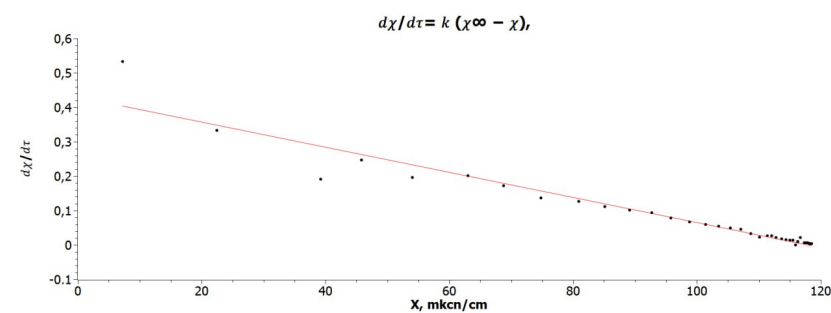


Рис. 9: 4:3

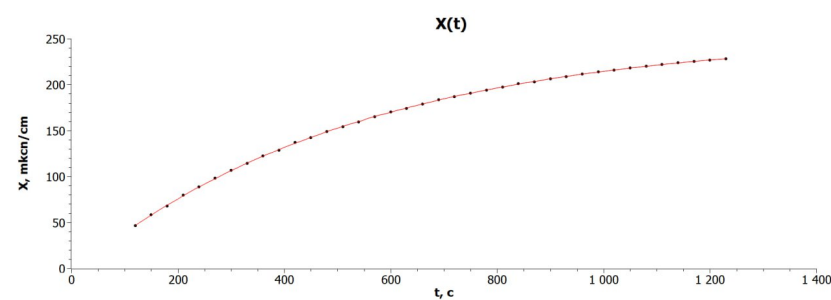


Рис. 10: 5:1

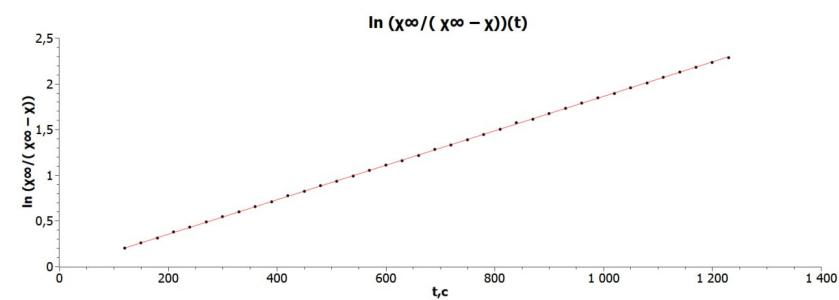


Рис. 11: 5:2

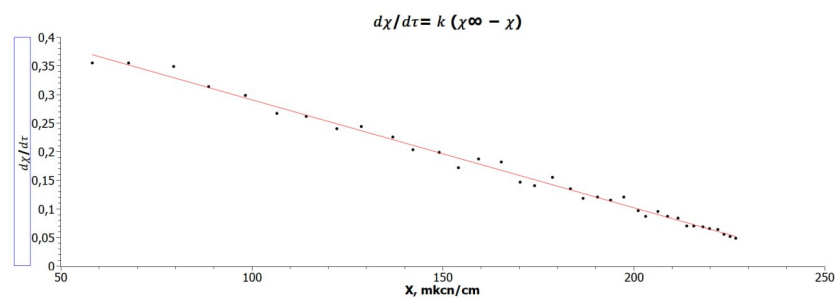


Рис. 12: 5:3

Таблица 1: Способ 1

Опыт	a	k_1	x_0
1	40.869	0.008	3.571
2	56.571	0.008	-3.273
4	120.288	0.004	9.682
5	254.019	0.002	12.176

Таблица 2: Способ 2

Опыт	B	k_2
1	0.065	0.007
2	-0.044	0.008
4	0.111	0.004
5	-0.023	0.002

Таблица 3: Способ 3

Опыт	B	k_3
1	0.208	0.005
2	0.477	0.008
4	0.430	0.004
5	0.479	0.002

Таблица 4: Сравнение различных коэффициентов наклона

k_1	k_2	k_3	a
0.008	0.007	0.005	40.869
0.008	0.008	0.008	56.571
0.004	0.004	0.004	120.288
0.002	0.002	0.002	254.019