

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Кинетика обесцвечивания красителя

Шамарина Екатерина, Б06-903

Хомутов Андрей, Б06-903

ФБМФ, 2021

Цель работы

Определить порядок реакции по красителю (метиловый фиолетовый) и по NaOH, на основе полученных измерений рассчитать константу скорости реакции. Исследовать влияние ионной силы раствора на скорость реакции.

1 Теоретическая часть

1.1 Измерения спектрофотометром

Закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера:

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

где D – оптическая плотность; I_0 – интенсивность падающего света; I – интенсивность света, прошедшего через образец; C – концентрация вещества; l – толщина поглощающего слоя; ε_{λ} – коэффициент молярной экстинкции при длине волны λ (здесь совпадает с коэффициентом поглощения, но в общем случае учитывается также процесс ослабления света из-за рассеяния $\varepsilon_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda,abs} + \varepsilon_{\lambda,scatt}$).

Для реакции первого или псевдопервого порядка константа скорости:

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

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

1.2 Влияние среды на скорость ионных реакций

Реакции между заряженными частицами в растворах зависят от ионной силы J :

$$J = \frac{1}{2} \sum_i^n C_i Z_i^2, \quad (3)$$

где C_i и Z_i – концентрации и заряды различных ионов.

В теории переходного состояния или активированного комплекса скорость химической реакции:

$$W = (k_B T / h) \cdot C^{\#} \quad (4)$$

где T – температура, k_B и h – константы Больцмана и Планка, а $C^{\#}$ – концентрация активированного комплекса. Множитель $k_B T / h$ – не зависящая от природы реагентов частота перехода комплексов через вершину активационного барьера.

Так как в данной теории постулируется существование равновесия между исходными реагентами и активированным комплексом, концентрацию последнего получаем, используя расчет констант

равновесия $K_a^\#$. Для бимолекулярной реакции с участием заряженных частиц А и В в растворе:

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

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

$$C^\# = K_a^\# (f_A f_B / f^\#) C_A C_B, \quad (6)$$

Выражение для константы скорости реакции:

$$k = W / (C_A C_B) = (k_B T / h) K_a^\# (f_A f_B / f^\#) = k_0 (f_A f_B / f^\#), \quad (7)$$

где в k_0 включены все независимые от свойств среды параметры. Коэффициенты активности ионов в теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля:

$$-\lg f_i = 1,823 \cdot 10^6 (\varepsilon \cdot T)^{-3/2} Z_i^2 J^{1/2} \quad (8)$$

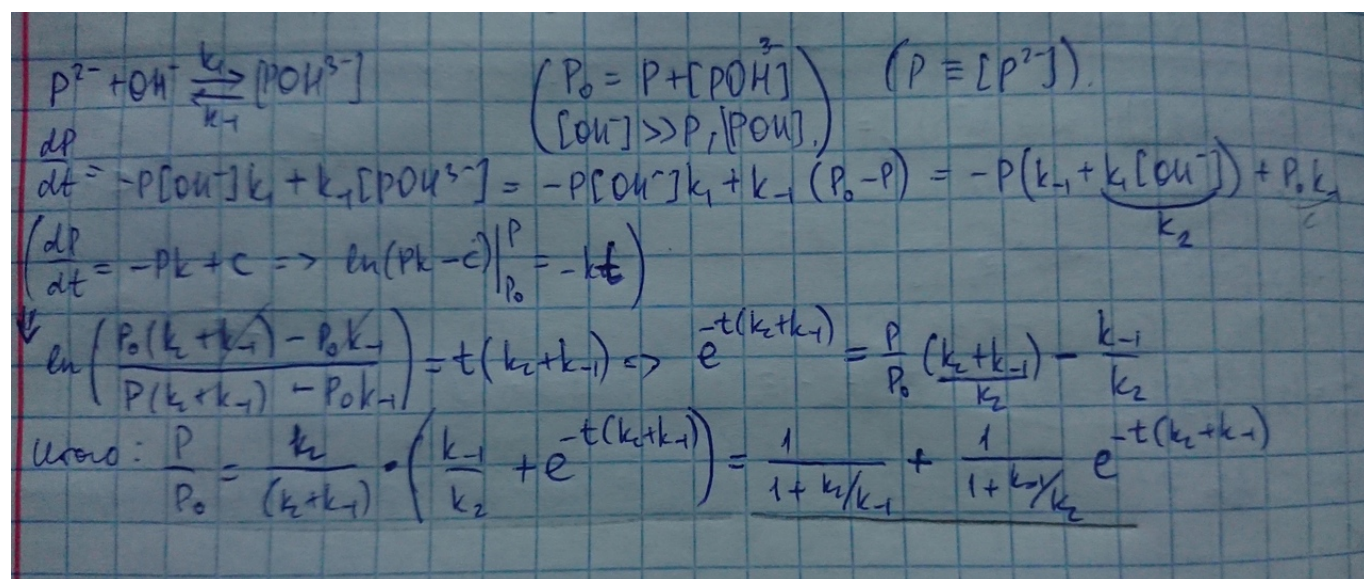
для воды ($\varepsilon = 78,25$) при $T = 298$ К:

$$-\lg f_i \cong 0,51 Z_i^2 J^{1/2} \quad (9)$$

С учетом $Z^\# = Z_A + Z_B$:

$$\lg \frac{k}{k_0} \cong 1,02 Z_A Z_B J^{1/2} \quad (10)$$

1.3 Кинетика обесцвечивания фенолфталеина



2 Практическая часть

2.1 Снятие спектра поглощения метилового фиолетового

Измерив зависимость оптической плотности от длины волны, находим что максимум поглощения наблюдается при $\lambda = 576$ нм, на ней и будут проведены последующие измерения.

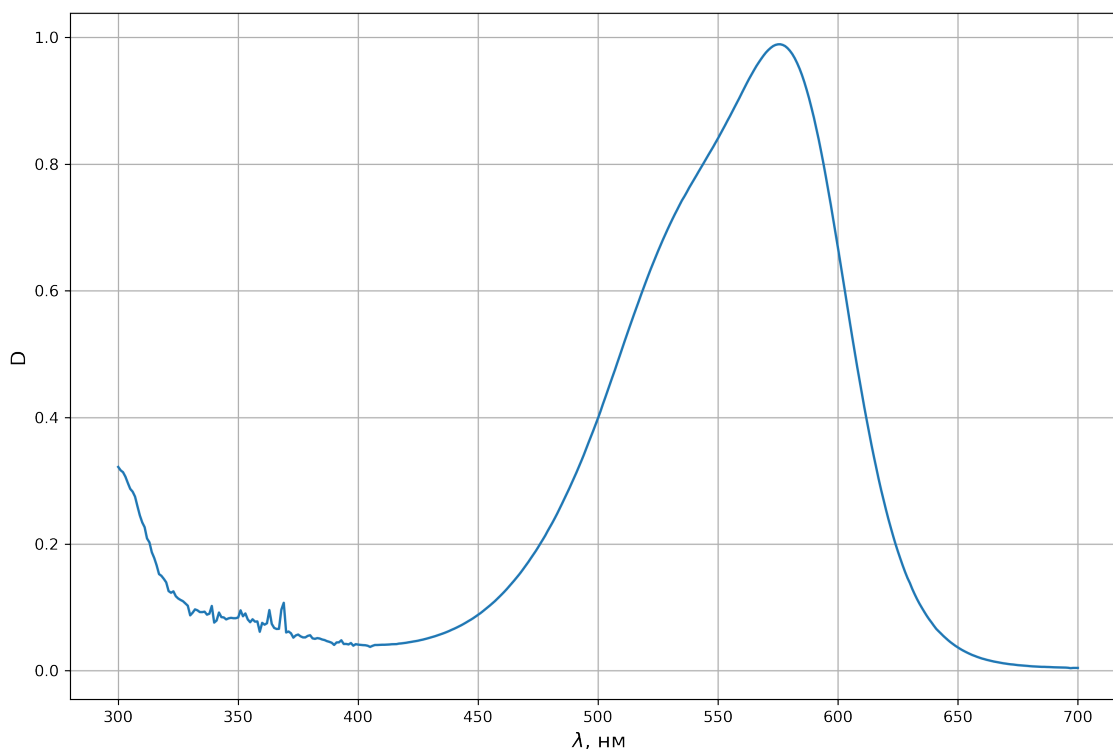


Рис. 1: Спектр поглощения метилового фиолетового

2.2 Исследование зависимости скорости обесцвечивания от концентрации щелочи

В этой серии экспериментов ионная сила раствора сохранялась постоянной и равной 0.1 М. На рис. 2 представлены кинетические кривые обесцвечивания красителя при различных концентрациях щелочи (серыми штриховыми линиями) и их аппроксимации функциями вида $\frac{D(t)}{D_0} = \frac{1}{1+k_2/k_{-1}} \cdot e^{-t(k_2+k_{-1})} + \frac{1}{1+k_{-1}/k_2}$ для учета того что устанавливается равновесие с продуктами реакции. В таблице 1 представлены расчетные константы скорости

Построив график $\ln D(t)$, убедимся, что реакция имеет (псевдо)первый порядок по красителю, по крайней мере при небольших концентрациях NaOH.

Порядок реакции m по OH^- и константу реакции k_1 можно определить, вспомнив, что $k_2 = k_1 \cdot [OH^-]^m$, то есть $\ln k_2 = \ln k_1 + m \cdot \ln([OH^-])$, и построив график в соответствующих координатах.

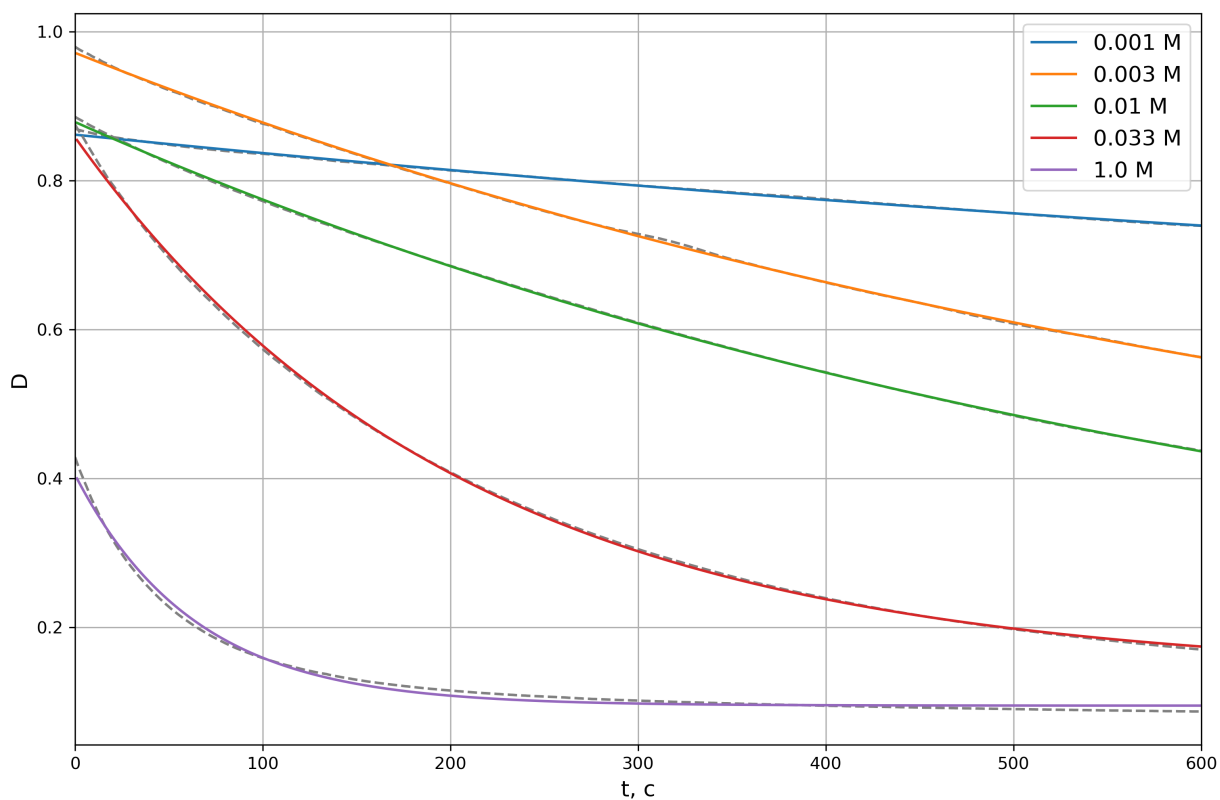


Рис. 2: Кинетические кривые для различных концентраций щелочи с аппроксимацией

Таблица 1: Константы скорости для различных концентраций щелочи

C(NaOH), M	0,001	0,003	0,01	0,033	1
$k_2, 10^{-3}c^{-1}$	0,298	1,031	1,277	4,123	12,04
$\delta k_2, 10^{-3}c^{-1}$	0,002	0,002	0,002	0,007	0,09

Из-за того, что часть опытов происходила с неисправной пипеткой, на Рис.4 проведём две прямые, предположительно описывающие зависимость $\ln k_2(\ln([OH^-]))$. m получились 1.09 и 0.97, что подтверждает предположение о первом порядке реакции по щёлочи. $\ln k_1$ из графиков: -1.110 и -2.122. Среднее: $\ln k_1 = -1.6 \pm 0.5 \Rightarrow k_1 = (0.20 \pm 0.10) \frac{1}{c \cdot M}$

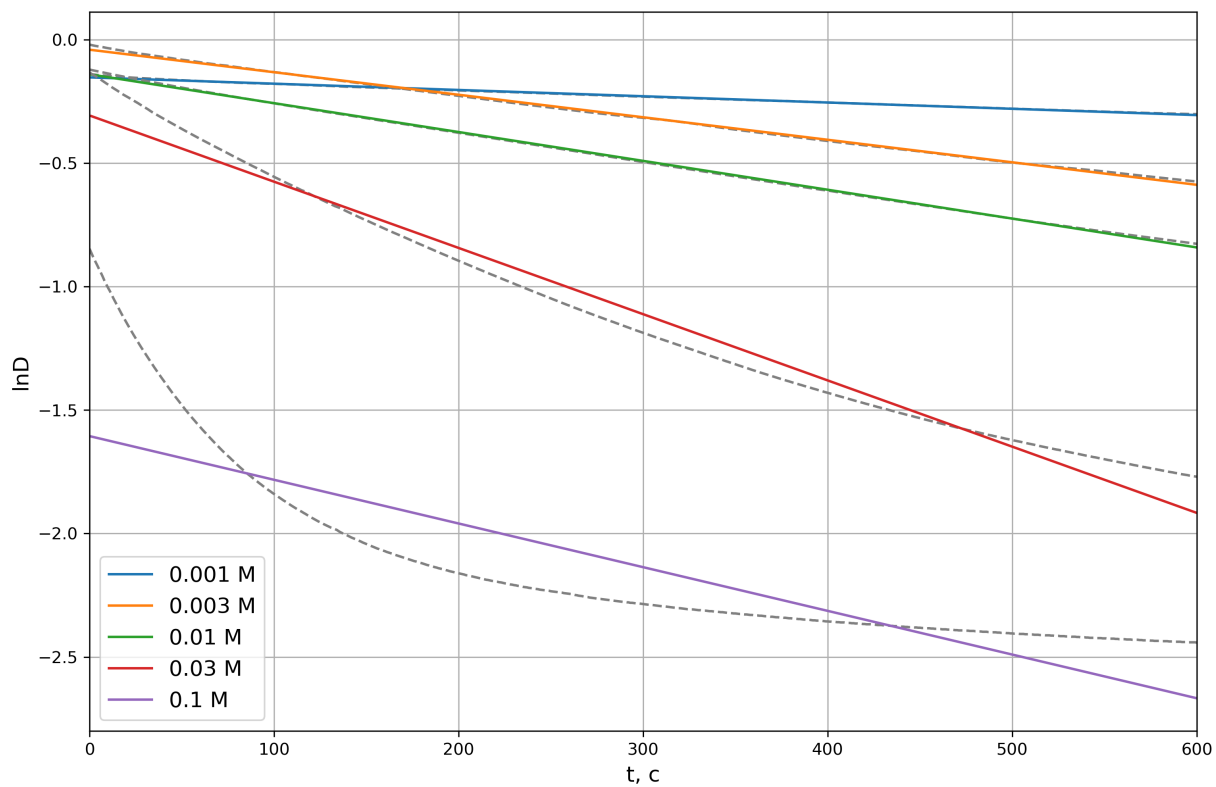


Рис. 3: Линеаризация зависимости $D(t)$ с аппроксимацией

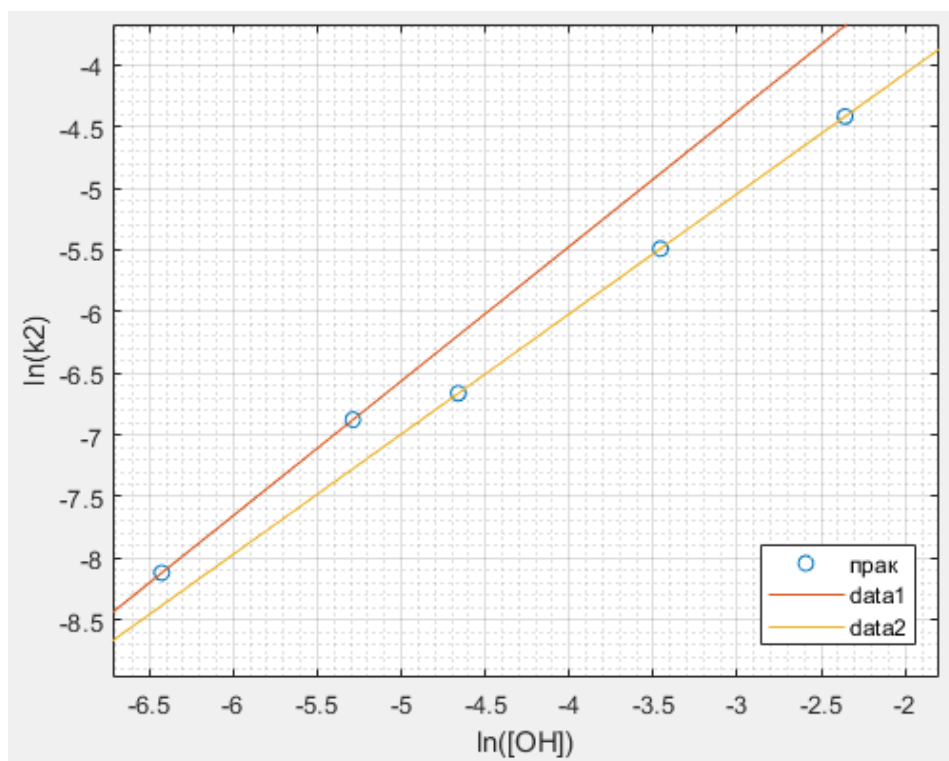


Рис. 4: Линеаризация зависимости $k_2([OH^-])$

2.3 Исследование зависимости скорости обесцвечивания от ионной силы

В этой серии измерений концентрация NaOH оставалась равной 0.01 М и варьировалась ионная сила раствора с помощью NaCl от 0.01 до 1 М.

Зависимости были аппроксимированы функциями вида $D = D_0 e^{-kt} (+const)$ (без и с константой соответственно). В таблице представлены вычисленные константы скорости реакций псевдопервого порядка для обоих вариантов.

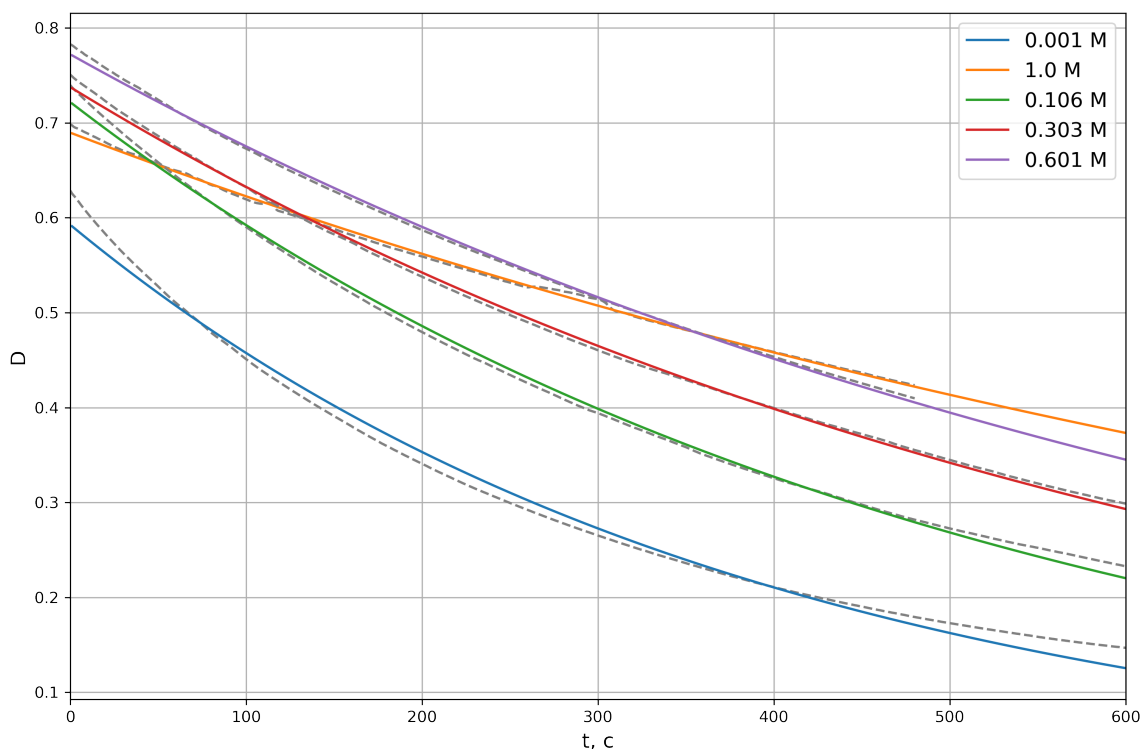


Рис. 5: Кинетические кривые для различных ионных сил с аппроксимацией

Таблица 2: Константы скорости для различных ионных сил

I, М	0,001	0,106	0,303	0,601	1
$k, 10^3 c^{-1}$	2,59	1,98	1,54	1,34	1,02
$k_c, 10^3 c^{-1}$	3,77	2,54	1,91	1,79	1,35

Наклоны линейных аппроксимаций зависимостей логарифма констант от корня из ионной силы тоже совпадают. Получается $1.02Z_A Z_{OH} \simeq -0.43 \pm 0.2$, откуда $Z_A \simeq 0.42 \pm 0.2$

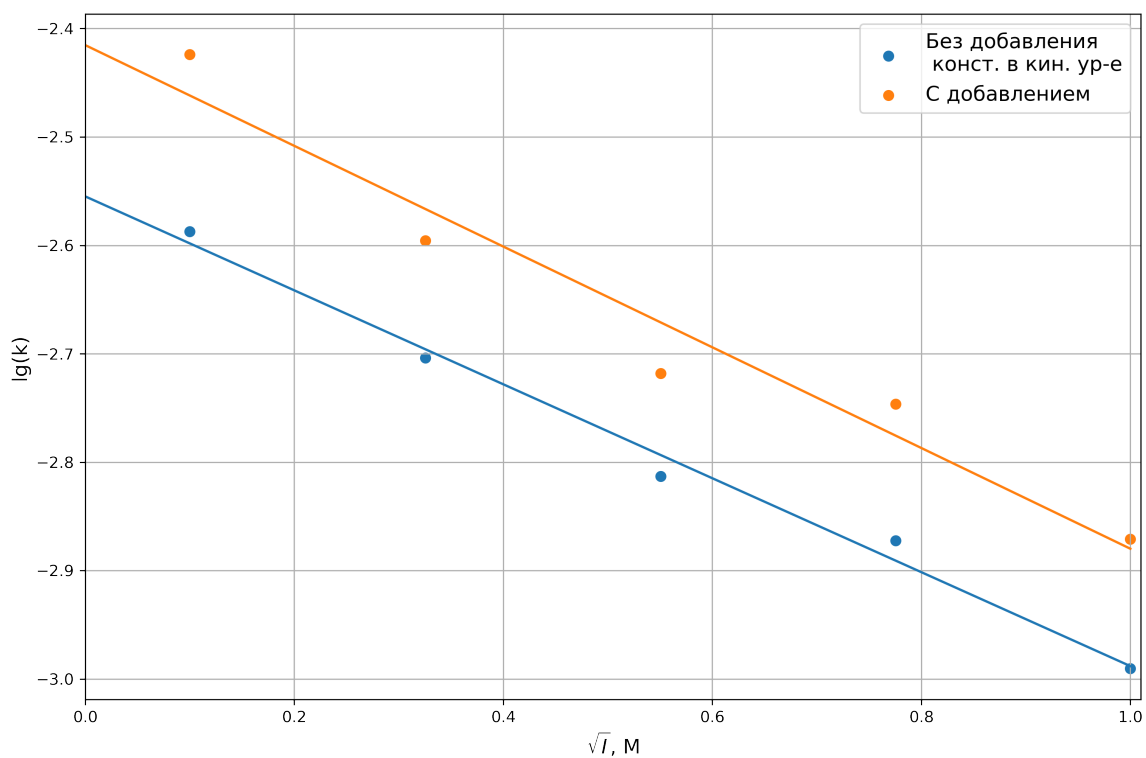


Рис. 6: Зависимость $\lg k(\sqrt{I})$

3 Выводы

1. С помощью спектрофотометра была изучена кинетика обесцвечивания красителя (метиловый фиолетовый). Определены порядки реакции по красителю и щёлочи. Рассчитана константа скорости реакции.
2. Из кинетических кривых для различных ионных сил были определены константы, по зависимости которых от ионной силы было определено что солевой эффект заключается в падении скорости реакции с ростом ионной силы. То есть, краситель в реакции имеет положительный заряд