

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

ДЕПАРТАМЕНТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Кинетика обесцвечивания красителя в щелочной среде

Авторы:

Светлана ФРОЛОВА

6113 группа

Анатолий КИСЕЛЁВ

6113 группа



г. Долгопрудный
2018 г.

1 Цели работы

1. Определить порядок реакции по фенолфталеину и по NaOH;
2. Рассчитать константу скорости реакции;
3. Исследовать влияние ионной силы раствора на скорость реакции.

2 Теоретическая часть

Определение константы скорости из спектрофотометрических измерений

Скорость реакции будет определяться на основе спектрофотометрических измерений, позволяющих зафиксировать изменение концентрации красителя в растворе. Закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера устанавливает прямую пропорциональную зависимость между концентрацией поглощающего вещества C и измеряемой оптической плотностью при заданной длине волны излучения λ :

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

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 . В данном случае он совпадает с коэффициентом поглощения, хотя 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 может быть записана в виде $k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C(t)} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{D_0}{D(t)}$, где D_0 – начальная величина оптической плотности, $D(t)$ – ее значение к моменту времени t .

Влияние среды на скорость ионных реакций

Реакции между заряженными частицами в растворах сопровождаются рядом специфических эффектов, обусловленных наличием электростатических взаимодействий ионов друг с другом и со средой, из свойств которой наиболее важными по их влиянию на состояние и взаимодействие заряженных частиц являются диэлектрическая проницаемость ε и ионная сила J . Последняя представляет собой обобщенную концентрацию ионов в растворе, записанную в следующей форме:

$$J = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2,$$

где C_i и Z_i – концентрации и заряды различных ионов соответственно. Теория влияния ε и J на скорости реакций заряженных или полярных частиц в растворах детально разработаны и широко используются для установления механизма реакций. Рассмотрим аспекты этой теории, необходимые для понимания явлений, экспериментально наблюдаемых в данной работе. В теории переходного состояния или активированного комплекса скорость химической реакции представляют выражением

$$w = \frac{k_B T}{h} \cdot C^{\#},$$

где T — температура, k_B и h — константы Больцмана и Планка, а $C^\#$ — концентрация активированного комплекса. Множитель $(k_B T/h)$ представляет собой универсальную, т.е. независимую от природы реагентов частоту перехода комплексов через вершину активационного барьера. Поскольку в данной теории постулируется существование равновесия между исходными реагентами и активированным комплексом, концентрацию последнего можно получить, используя, хотя и формально, имеющийся аппарат расчета констант равновесия $K_a^\#$. В частности, для бимолекулярной реакции с участием заряженных частиц А и В в растворе она записывается в следующей форме:

$$K_a^\# = \frac{a^\#}{a_A a_B} = \frac{C^\#}{C_A C_B} \cdot \frac{f^\#}{f_A f_B},$$

в которой a и f представляют собой активности и коэффициенты активности реагентов и активированного комплекса ($a_i = f_i C_i$), концентрация которого составит:

$$C^\# = K_a^\# \frac{f^\#}{f_A f_B} C_A C_B.$$

Отсюда получим выражение для константы скорости реакции

$$k = \frac{w}{C_A C_B} = \frac{k_B T}{h} K_a^\# \cdot \frac{f^\#}{f_A f_B} = k_0 \frac{f^\#}{f_A f_B},$$

где в постоянную величину k_0 включены все независимые от свойств среды параметры. Что касается коэффициентов активности ионов, то в теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля они определяются уравнением

$$-\lg f_i = 1,823 \cdot 10^6 (\varepsilon T)^{-\frac{3}{2}} Z_i^2 \sqrt{J}.$$

Преобразуя комбинацию коэффициентов активности в этом выражении с учетом $Z^\# = Z_A + Z_B$, получим окончательно:

$$\lg \left(\frac{k}{k_0} \right) \simeq \underbrace{1,02 \cdot Z_A Z_B}_{k_2} \sqrt{J}. \quad (2)$$

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

3 Обработка результатов

По снятому спектру определяем оптимальную для дальнейших измерений длину волны - 640 нм. После этого снимаем зависимость оптической плотности D от времени на длине волны $\lambda = 640$ нм и постоянными ионной силой $J = const$ (рисунок 1) и концентрацией $C = const$ (рисунок 2)

Рис. 1: $D = f(t)|_{J=const}$

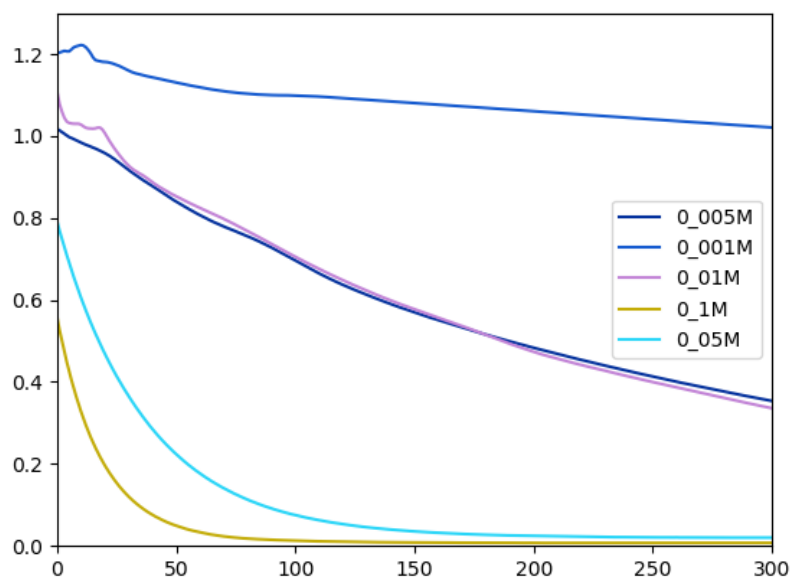
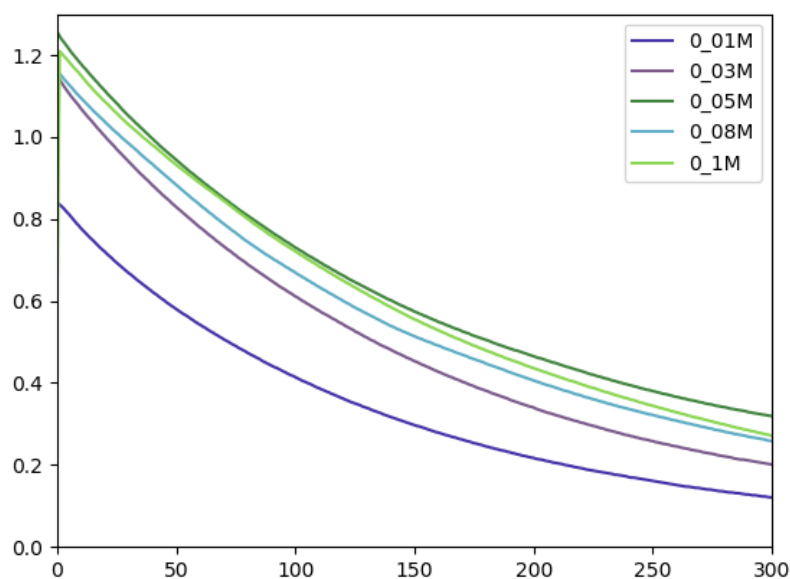


Рис. 2: $D = f(t)|_{C=const}$



$$J = const$$

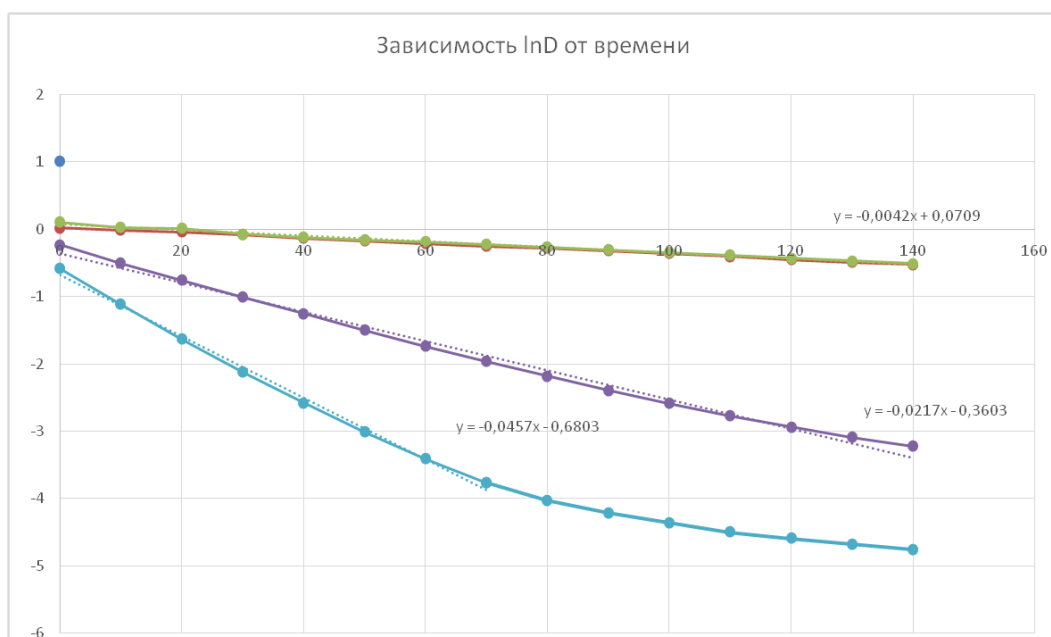
Так как $[\text{OH}^-] \gg [\text{P}^{2-}]$, то $[\text{OH}^-] \approx [\text{OH}^-]_0$, и закон действующих масс можно переписать в виде:

$$w = -\frac{d[\text{P}^{2-}]}{dt} = \chi \cdot [\text{P}^{2-}]^m,$$

где $\chi = k[\text{OH}^-]^n$. Тогда $[\text{P}^{2-}] = [\text{P}^{2-}]_0 \cdot e^{-kt}$

Построим графики в координатах $\ln D = f(t)$ (рисунок 3)

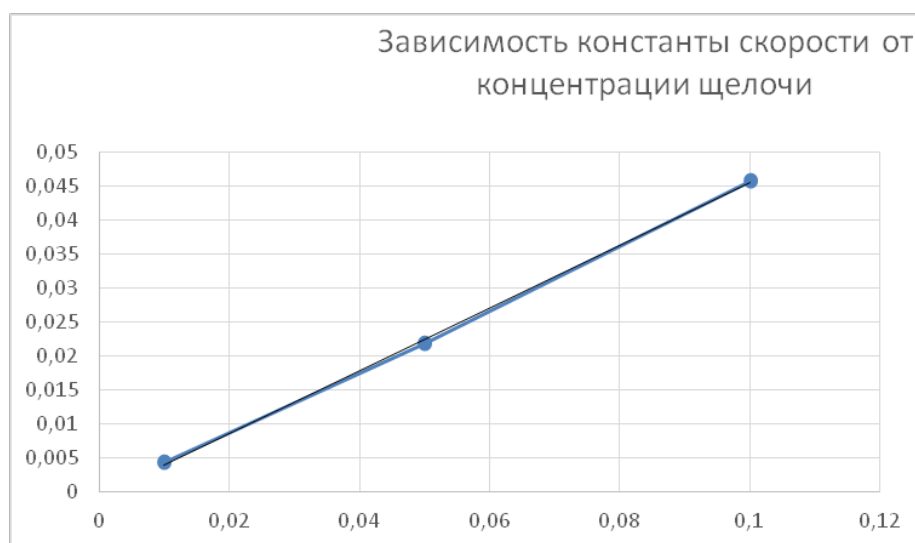
Рис. 3



Из линейности графиков и закона Бугера-Ламберта-Бера (1) вытекает линейная зависимость $\ln [\text{P}^{2-}]$ от времени, или $w = f([\text{P}^{2-}]^1)$, т.е. $m = 1$.

Построим графики зависимости угловых коэффициентов $\frac{d \ln D}{dt}$ от концентрации щелочи $[\text{OH}^-]$ (рисунок 4). Получили линейную зависимость.

Рис. 4



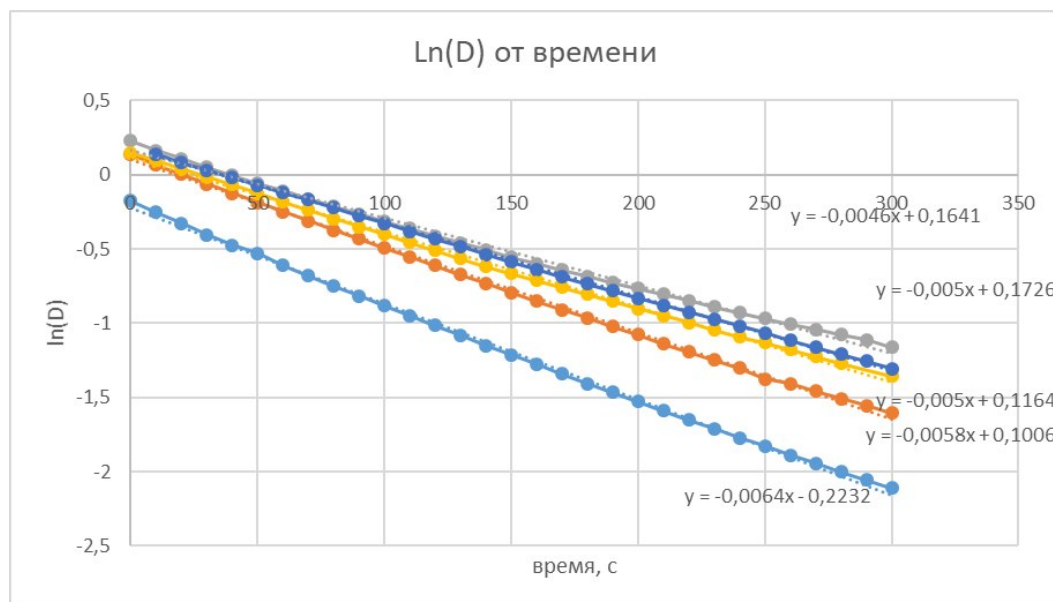
Порядок реакции по малахитовому зеленому: $m = 1$; по $[\text{OH}^-]$: $n = 1$

Константа скорости $k = 0,462 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$

$$C = const$$

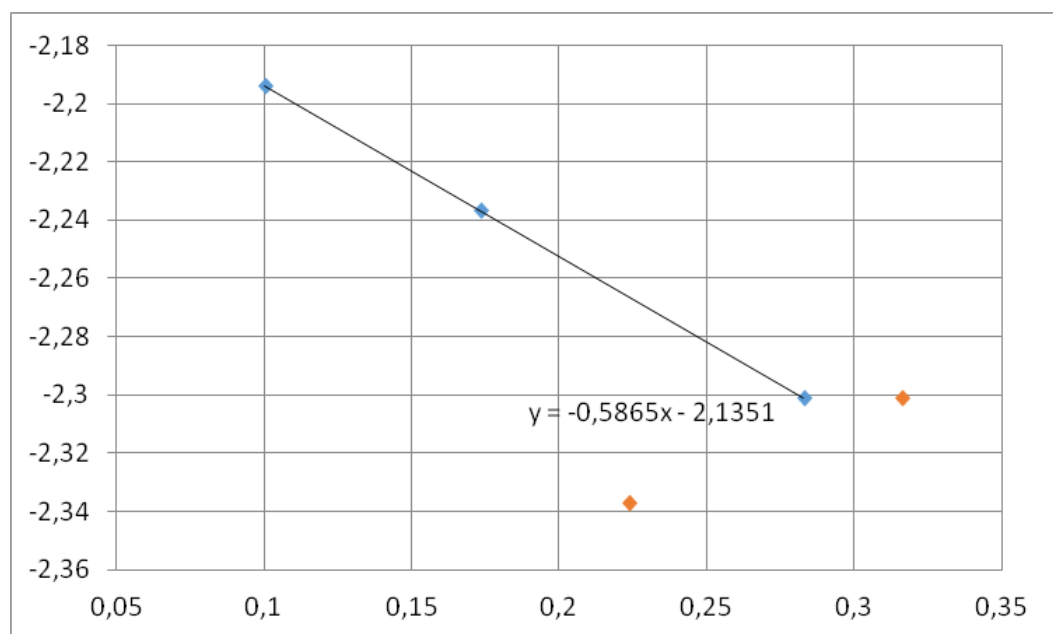
В этой части работы мы поддерживаем концентрации щелочи и красителя постоянными, но меняем ионную силу раствора путём добавления HCl разной концентрации. График зависимости оптической плотности от времени приведён на рисунке 2. Строим графики в координатах $\ln D - t$ (рисунок 5).

Рис. 5



Построим графики зависимости углового коэффициента $\frac{d \ln D}{dt}$ от корня из ионной силы \sqrt{J} (рисунок 6).

Рис. 6



По наклону графика определяем k_2 из формулы 2:

$$k_2 = 1,02 \cdot Z_A Z_B = -0,60$$

4 Вывод

Мы изучили спектрофотометрический метод нахождения зависимости константы реакции от концентрации веществ и ионной силы раствора и на основе измерений получили порядки реакции (первый порядок по обоим реагентам) и вышеприведенные значения константы скорости.