

В работе используется несколько красителей трифенилметанового ряда: фенолфталеин  $C_{20}H_{14}O_4$ , метиловый фиолетовый (кристаллический)  $C_{25}H_{30}N_3Cl$  и малахитовый зеленый  $C_{23}H_{25}ClN_2$ . Исходные их растворы приготовлены в соответствии с ГОСТ 4919.1-77 «Методы приготовления растворов индикаторов»:

- фенолфталеин: 0,1 г в 100 мл этилового спирта;
- метиловый фиолетовый: 0,1 г в 100 мл 20% водного раствора этилового спирта;
- малахитовый зеленый: 0,1 г в 100 мл 20% водного раствора этилового спирта.

В связи со спиртовой составляющей растворителя не рекомендуется держать открытыми ёмкости с красителями длительное время.

Объём кюветы для измерений на спектрофотометре составляет 3000 мкл. В связи с существенной адсорбцией красителей на поверхности полистироловых ячеек рекомендуется использовать кварцевые ячейки.

## Методика измерений

### 1. Снятие спектра исследуемого красителя

Приготовьте один из следующих водных растворов красителей и снимите его спектр в интервале длин волн 300–700 нм:

- фенолфталеин: 50–100 мкл в 3000 мкл раствора, диапазон оптических плотностей 0,5–1,0 в зависимости от выбранного объёма красителя;
- метиловый фиолетовый: 50–100 мкл в 3000 мкл раствора, диапазон оптических плотностей 1,0–1,5 в зависимости от выбранного объёма красителя;
- малахитовый зеленый: 15–20 мкл в 3000 мкл раствора, диапазон оптических плотностей 1,0–1,5 в зависимости от выбранного объёма красителя.

По результатам измерений выберите длину волны, на которой будут произведены дальнейшие измерения.

### 2. Исследование зависимости скорости обесцвечивания от концентрации щелочи

В этой серии опытов проводят измерения кинетической кривой обесцвечивания  $D(t)$  для 5–8 различных концентраций NaOH и фиксированной ионной силе раствора, создаваемой нейтральной по отношению к обесцвечиванию солью NaCl:

- фенолфталеин:
  - объём красителя 50–100 мкл,
  - концентрация NaOH от 0,05 до 0,3 М,
  - ионная сила 0,3 М,
  - время опыта 8–10 минут,
  - диапазон оптических плотностей 0,5–1,0 в зависимости от выбранного объёма красителя;
- метиловый фиолетовый:
  - объём красителя 50–100 мкл,
  - концентрация NaOH от 0,001 до 0,1 М,
  - ионная сила 0,1 М,
  - время опыта 5–10 минут,
  - диапазон оптических плотностей 1,0–1,5 в зависимости от выбранного объёма красителя;
- малахитовый зеленый:
  - объём красителя 15–20 мкл,
  - концентрация NaOH от 0,001 до 0,1 М,
  - ионная сила 0,1 М,
  - время опыта 3–5 минут,
  - диапазон оптических плотностей 1,0–1,5 в зависимости от выбранного объёма красителя.

### 3. Исследование зависимости скорости обесцвечивания от ионной силы

В этой серии опытов проводят измерения кинетической кривой обесцвечивания  $D(t)$  для 5–8 различных значений ионной силы, создаваемой нейтральной по отношению к обесцвечиванию солью NaCl, и фиксированной концентрации щелочи NaOH:

- фенолфталеин:
  - объём красителя 50–100 мкл,
  - концентрация NaOH 0,1 М,
  - ионная сила от 0,1 до 2 М,
  - время опыта 8–10 минут,
  - диапазон оптических плотностей 0,5–1,0 в зависимости от выбранного объёма красителя;
- метиловый фиолетовый:
  - объём красителя 50–100 мкл,
  - концентрация NaOH 0,01 М,
  - ионная сила от 0,01 до 1 М,
  - время опыта 5–10 минут,
  - диапазон оптических плотностей 1,0–1,5 в зависимости от выбранного объёма красителя;
- малахитовый зеленый:
  - объём красителя 15–20 мкл,
  - концентрация NaOH 0,001 М,
  - ионная сила от 0,001 до 0,1 М,
  - время опыта 3–5 минут,
  - диапазон оптических плотностей 1,0–1,5 в зависимости от выбранного объёма красителя.

## Контрольные вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Сформулируйте закон действующих масс. Дайте определение скорости реакции, константе скорости реакции, частному и общему порядкам реакции, молекулярности реакции. Как связаны порядок и молекулярность? Опишите метод экспериментального определения частных порядков реакции.
2. Каковы размерности констант скорости реакций первого, второго и третьего порядков? Какова размерность скорости реакции?
3. Как зависит константа скорости реакции от температуры?
4. Что такое интенсивность света и какова ее размерность?
5. Что такое оптическая плотность? Сформулируйте закон Бугера–Ламберта–Бера. Что такое коэффициент экстинкции (молярный коэффициент поглощения), какова его размерность?
6. Чем обусловлен выбор длины волны, на которой исследуется кинетика обесцвечивания?
7. Что такое ионная сила раствора? Чему равна ионная сила 1 М водного раствора HCl?
8. В чем заключаются первичный и вторичный солевые эффекты? Увеличивается или уменьшается с увеличением ионной силы скорость реакции обесцвечивания: а) фенолфталеина, б) метилового фиолетового, в) малахитового зеленого?
9. В предлагаемой методике реакционная смесь состоит из четырех компонентов: воды, щелочи, соли и раствора красителя. В каком порядке их следует помещать в измерительную ячейку спектрофотометра и почему?
10. Между помещением реагентов в измерительную ячейку и помещением ячейки в спектрофотометр всегда присутствует задержка по времени, причем каждый раз она немного разная. Объясните, при каких условиях и почему абсолютная величина этих задержек не важна для определения константы скорости реакции обесцвечивания.

## Вопросы и задачи для сдачи

1. Классификация химических реакций: простые и сложные, параллельные и последовательные, односторонние и обратимые, гомогенные и гетерогенные. Механизм реакции. Лимитирующая стадия.
2. Приближенные методы квазиравновесных и квазистационарных концентраций.
3. Покажите, что в предлагаемой методике щелочь взята в большом избытке. Оцените величину погрешности, которую вносит в измерение эффективной константы скорости обесцвечивания изменение концентрации щелочи в процессе реакции.
4. Оцените константу скорости диффузионно-контролируемой безактивационной бимолекулярной реакции в растворе по формуле Дебая–Смолуховского. Сравните ее с результатом ваших измерений и сделайте выводы. Вязкость воды примите равной 1 мПа·с.
5. Оцените энергию активации реакции обесцвечивания, предполагая, что ее скорость лимитируется диффузией.
6. Запишите уравнение Аррениуса, объясните его происхождение. Что такое истинная и эффективная энергия активации?
7. Какому диапазону значений энергии активации соответствует правило температурного коэффициента Вант-Гоффа при 298 K?
8. Оцените масштаб ошибки определения константы скорости реакции, энергия активации которой  $E$ , когда непостоянство температуры опыта находится в пределах  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Величину  $E$  оцените из своих опытных данных по формуле Дебая–Смолуховского, предполагая реакцию контролируемой диффузией.

9. Поверхность потенциальной энергии простых и сложных реакций. Промежуточные продукты и переходное состояние. Физические постулаты теории переходного состояния (активированного комплекса). Расчет концентрации активированного комплекса, основное уравнение для константы скорости реакции.
10. Какова причина проявления активности ионами в водных растворах? Дайте определение коэффициенту активности и качественно опишите, как он зависит от ионной силы и почему.
11. Сформулируйте основные положения теории Дебая–Хюккеля. Приведите выражение для зависимости константы скорости ионной реакции от ионной силы раствора в первом и втором приближениях теории Дебая–Хюккеля. Каков физический смысл коэффициентов второго приближения?
12. Оцените мощность излучения Солнца по величине солнечной постоянной (интенсивность солнечного излучения на орбите Земли), равной  $1367 \text{ Вт/м}^2$ .
13. Выведите закон Бугера–Ламберта–Бера в модели поглощающей взвеси из абсолютно черных шариков поперечного сечения  $\sigma$  и концентрации  $n$ .
14. Оцените величину коэффициента экстинкции использованного вами красителя. Сравните его с поперечным сечением молекулы красителя и ионной атмосферы вокруг нее.
15. Опишите принцип работы и внутреннее устройство двухлучевого спектрофотометра.
16. Выведите теоретическую зависимость относительной ошибки определения оптической плотности  $\Delta D/D$  от величины  $D$ , найдите оптимальную область для измерений.
17. Нарисуйте все возможные резонансные структуры кристаллического метилового фиолетового. Какая из них наиболее эффективно присоединяет гидроксид-ион?
18. Приведите стереохимическое объяснение тому, что малахитовый зеленый в щелочной среде обесцвечивается значительно (примерно в 10 раз) быстрее, чем метиловый фиолетовый. Структурные формулы обоих красителей приведены на рисунке 1.

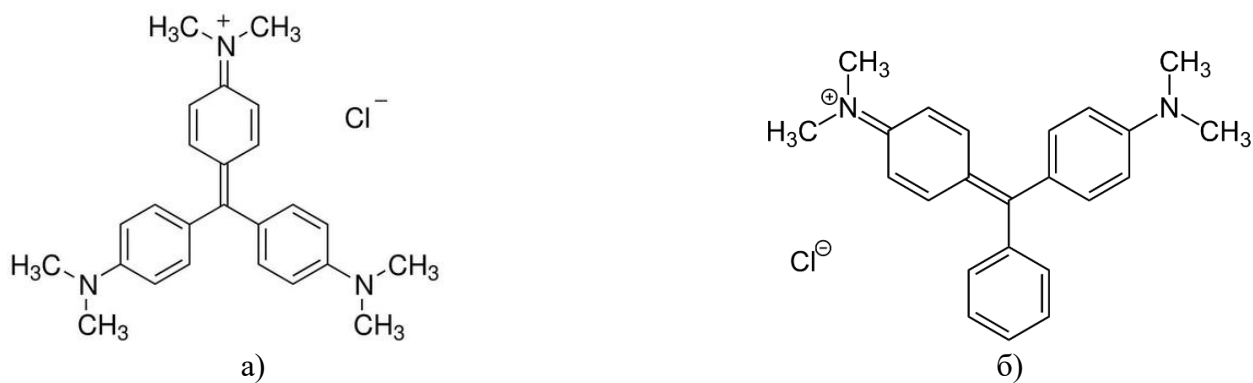


Рисунок 1 – Структурные формулы: а) кристаллического метилового фиолетового; б) малахитового зеленого