

Московский Государственный Университет
им. М.В.Ломоносова

Лабораторный журнал

по дисциплине: «Физическая химия»

Выполнил:

студент 3 курса, группы 311

Саватейкин Я.М.

Преподаватель:

доц., д.х.н. Голубина Е.В.

доц., к.ф.-м.н. Бойченко А.Н.

Москва - 2025

Содержание

Содержание	1
1 Кинетика реакций в растворах	2
2 Исследование кинетики ферментативной реакции. Определение параметров уравнения Михаэлиса-Ментен	7
3 Кинетика каталитических реакций	12
4 Определение кинетических характеристик реакции гидролиза сложного эфира в щелочной среде кондуктометрическим методом	15
5 Кинетика фотохимического разложения пероксида водорода в водном растворе	17
6 Кинетика фотохимического разложения ферриоксалат-иона в водном растворе	19
7 Определение кинетических параметров реакции разложения пероксида водорода на платиновом катализаторе	21

1 Кинетика реакций в растворах

1. Условия эксперимента

- Рабочие растворы:

$$C(\text{KI}) = 1 \text{ M}, C(\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0.1 \text{ M}$$

Таблица 1: Объёмы и концентрации исходных растворов

N опыта	$V_0(\text{KI})$, мл	$V_0(\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8)$, мл	$C_0(\text{KI})$, М	$C_0(\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8)$, М
1	10	5	0.1	0.005
2	20	5	0.2	0.005
3	20	5	0.2	0.002
4	10	5	0.1	0.002

- Градуировка: $D = 471.192 \cdot C + 0.022087$

2. Обработка экспериментальных данных

- Определение порядка реакции методом подстановки:

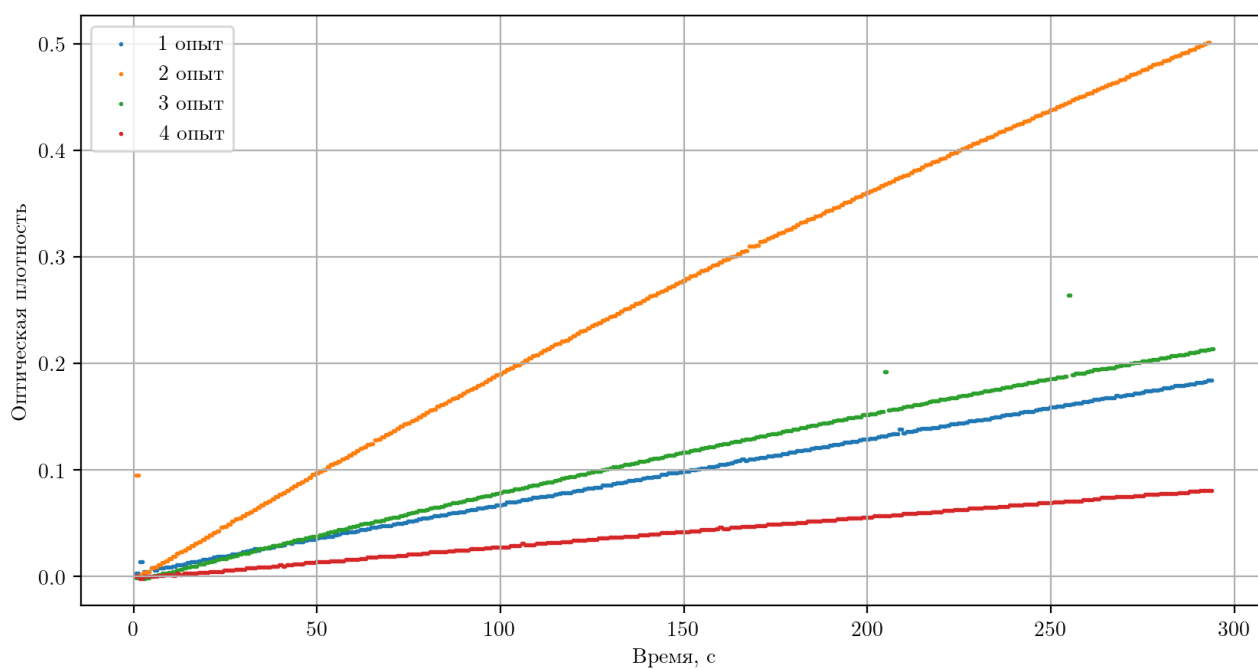


Рис. 1: Экспериментальные данные

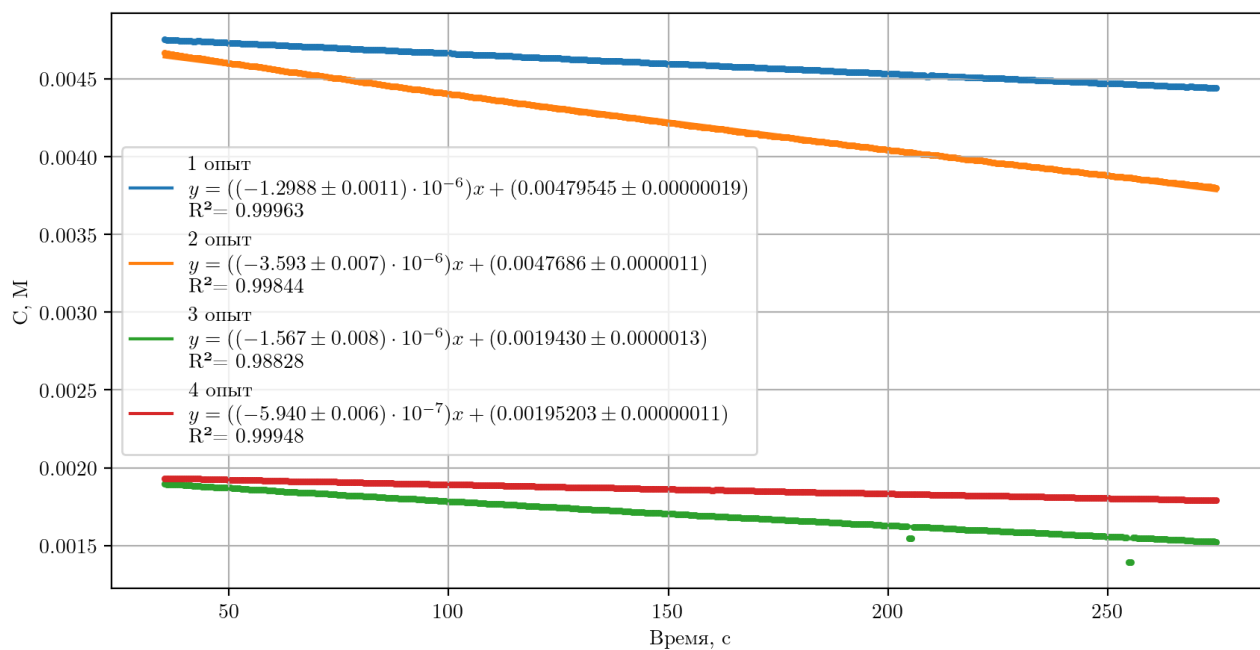


Рис. 2: Регрессия с учетом нулевого порядка

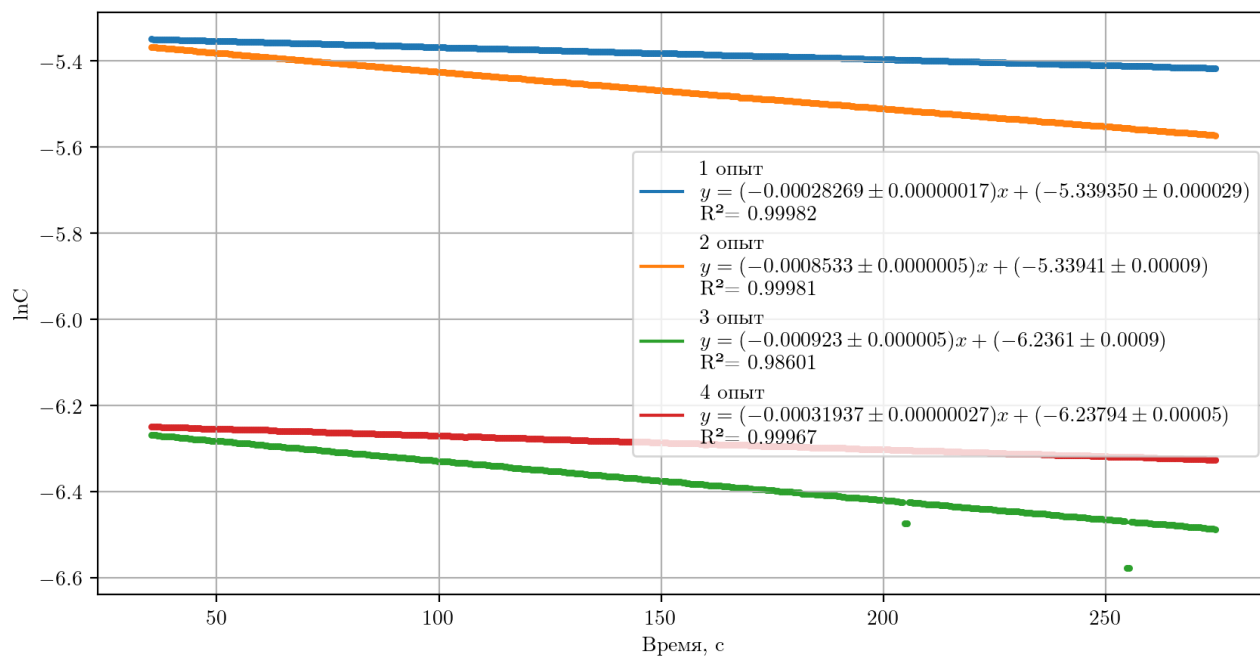


Рис. 3: Регрессия с учетом первого порядка

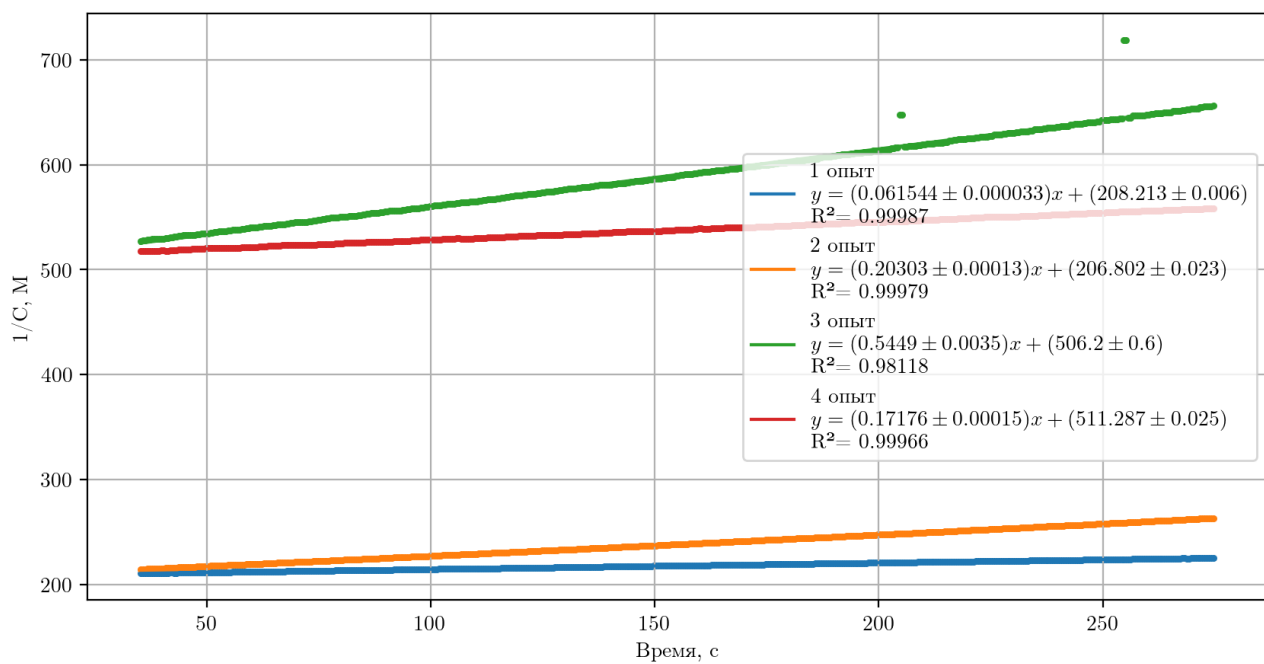


Рис. 4: Регрессия с учетом второго порядка

Таблица 2: Значения коэффициентов корреляции

№ опыта	$\alpha = 0$	$\alpha = 1$	$\alpha = 2$
1	0.999626	0.999822	0.999865
2	0.998438	0.999814	0.999790
3	0.988281	0.986007	0.981178
4	0.999477	0.999666	0.999658

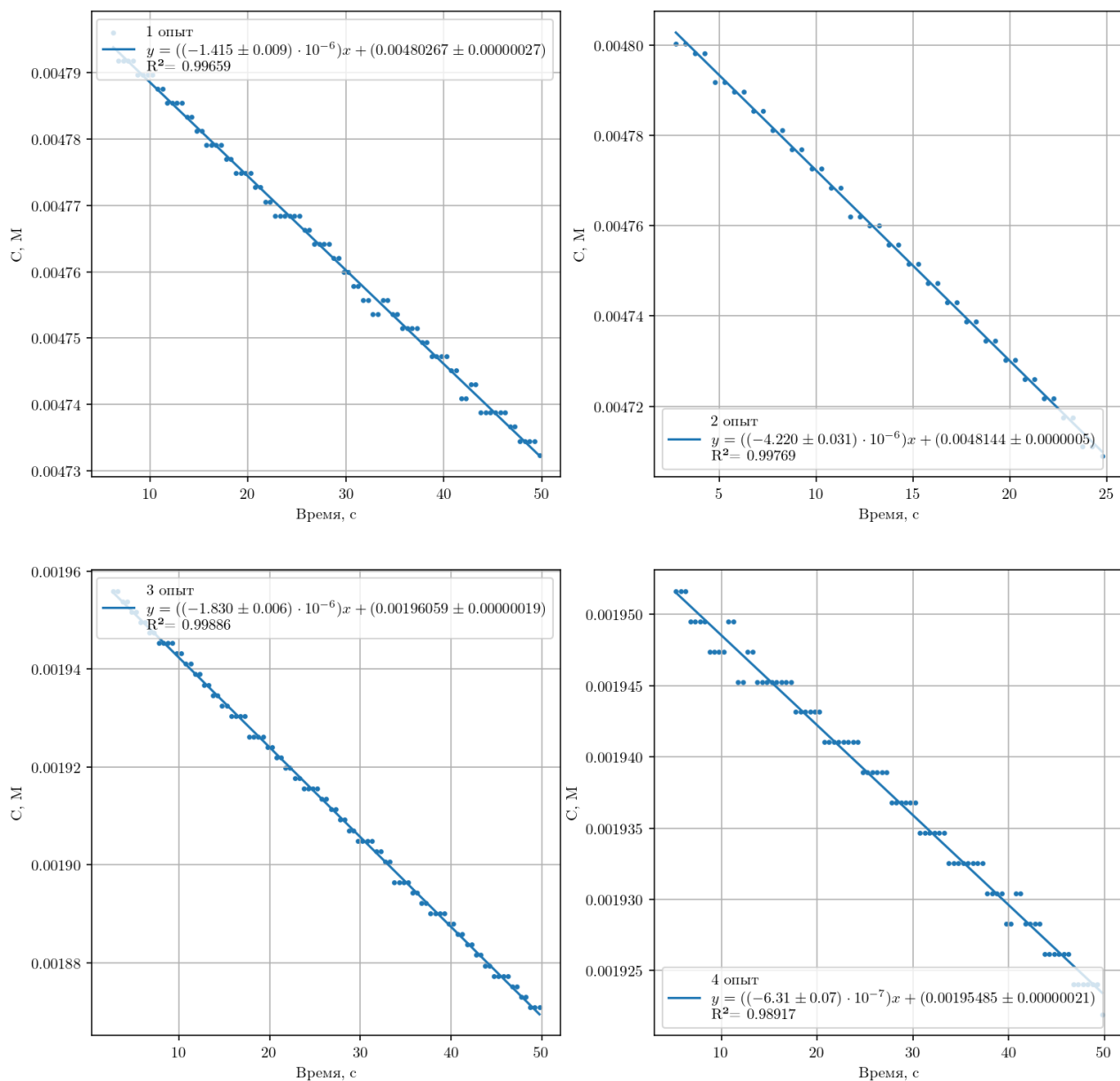


Рис. 5: Линейная регрессия по начальному частку

Таблица 3: Начальные скорости

N опыта	$r_0, \frac{\text{М}}{\text{с}}$
1	$(1.4150 \pm 0.0089) \times 10^{-6}$
2	$(4.2199 \pm 0.0310) \times 10^{-6}$
3	$(1.8303 \pm 0.0064) \times 10^{-6}$
4	$(6.3121 \pm 0.0070) \times 10^{-7}$

- Многомерная регрессия для функции нескольких аргументов:

$$\ln r_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = \ln k + \alpha \ln C_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) + \beta \ln C_0(\text{I}^-)$$

↓

$$y = a + b \cdot x_1 + c \cdot x_2$$

↓

$$a = -5.0474 \pm 0.0978; \quad b = 0.8963 \pm 0.0153; \quad c = 1.5562 \pm 0.0203$$

↓

$$k = 0.00643 \pm 0.00063 \frac{1}{\text{M} \cdot \text{c}}; \quad \alpha = 0.8963 \pm 0.0153; \quad \beta = 1.5562 \pm 0.0203$$

```

1 def func(x, a, b, c):
2     return a + b * np.log(x[0]) + c * np.log(x[1])
3 C = np.array([C_m2s2o8, C_ki])
4 r0 = np.log(r0)
5 popt, pcov = curve_fit(func, C, r0)
6 coefs = unc.unumpy.uarray(popt, np.sqrt(np.diag(pcov)))
7 k = unc.umath.exp(coefs[0])
8 alpha = coefs[1]
9 beta = coefs[2]
10 k, alpha, beta

```

2 Исследование кинетики ферментативной реакции. Определение параметров уравнения Михаэлиса-Ментен

1. Условия эксперимента

Таблица 4: Объёмы исходных растворов

N опыта	KI (мл)	Ацетатный буфер (мл)	Пероксидаза (мл)	H ₂ O ₂ (мл)
1	0.1	3.3	0.1	0.5
2	0.2	3.2	0.1	0.5
3	0.3	3.1	0.1	0.5
4	0.5	2.9	0.1	0.5
5	1.0	2.4	0.1	0.5
6	1.5	1.9	0.1	0.5

2. Расчёт концентрации I₂:

$$C = \frac{D}{\varepsilon l}$$

$$l = 1\text{см}; \quad \varepsilon_{400}(\text{I}_2) = 725 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

3. Линейная регрессия по начальному участку:

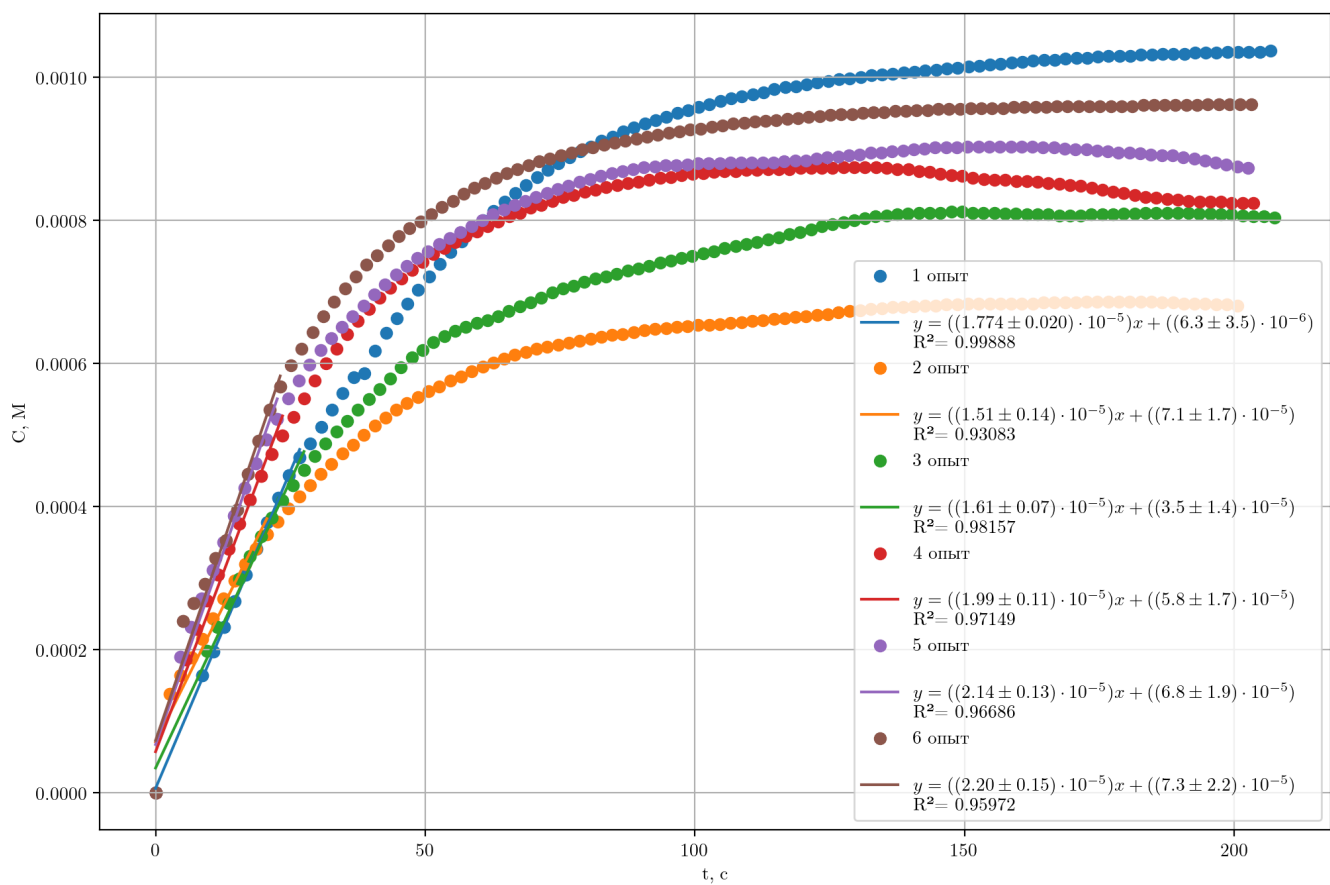


Рис. 6: Экспериментальные данные

Таблица 5: Начальные скорости

N опыта	S_0	r_0
1	0.0015	$(1.77 \pm 0.02) \times 10^{-5}$
2	0.003	$(1.51 \pm 0.14) \times 10^{-5}$
3	0.0045	$(1.61 \pm 0.07) \times 10^{-5}$
4	0.0075	$(1.99 \pm 0.11) \times 10^{-5}$
5	0.015	$(2.14 \pm 0.13) \times 10^{-5}$
6	0.0225	$(2.20 \pm 0.15) \times 10^{-5}$

4. Регрессии в различных координатах

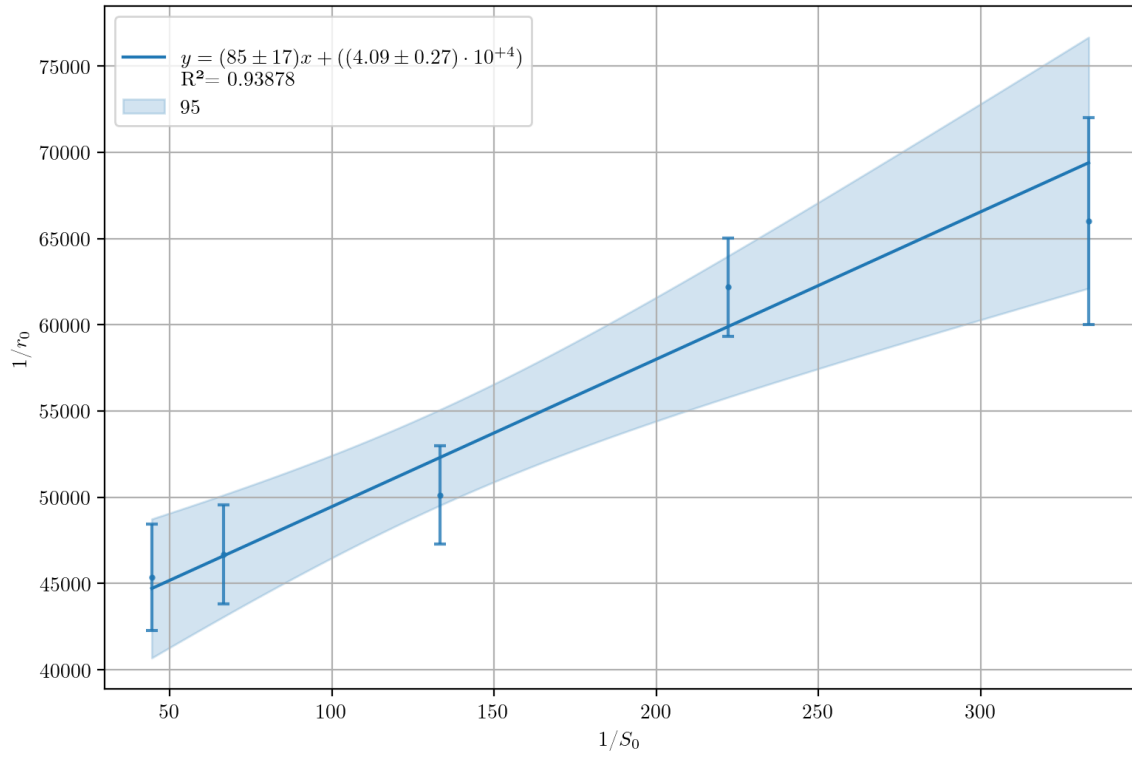


Рис. 7: Графическое определение K_M и r_{\max} в координатах Лайнуивера-Берка

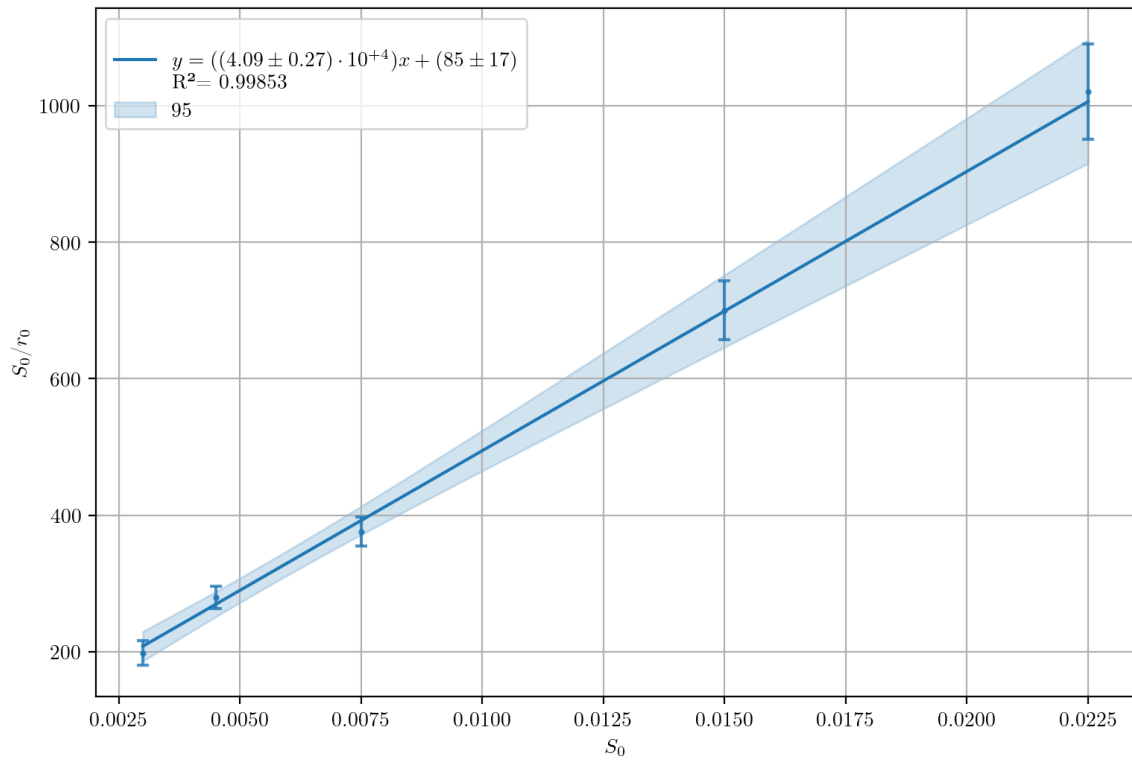


Рис. 8: Графическое определение K_M и r_{\max} в координатах Вульфа-Хэйенса

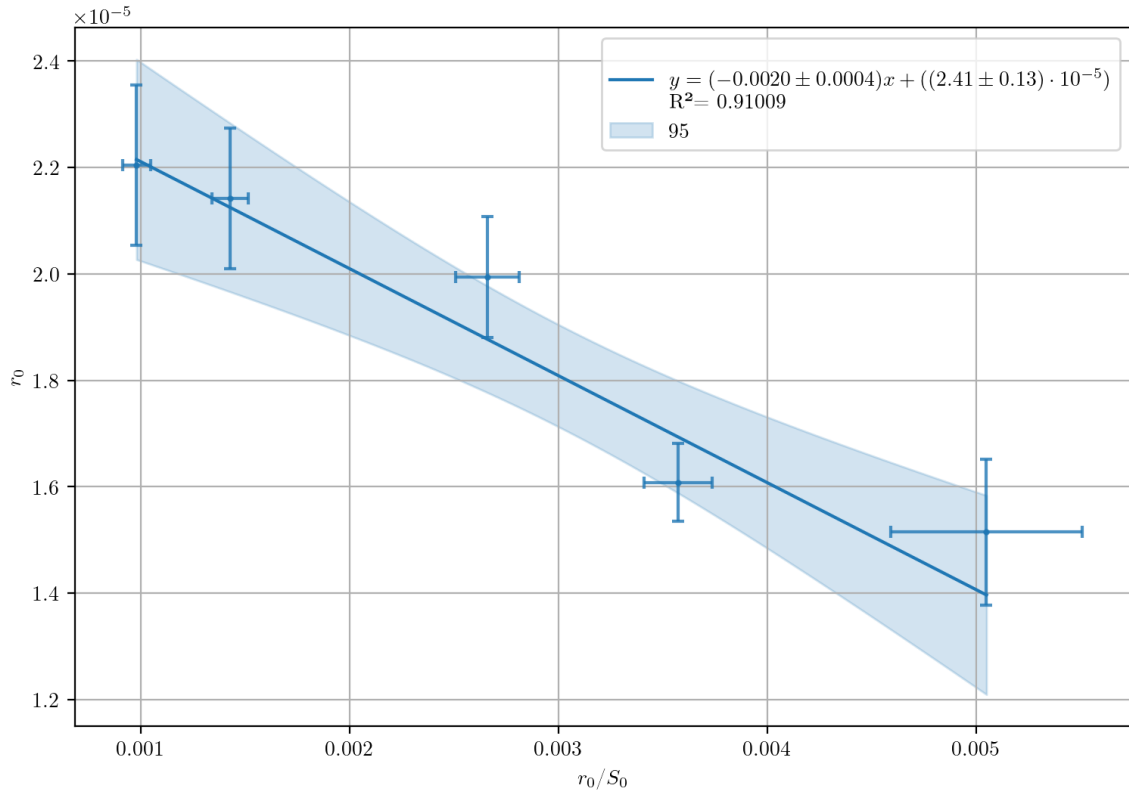


Рис. 9: Графическое определение K_M и r_{\max} в координатах Иди-Хофсти

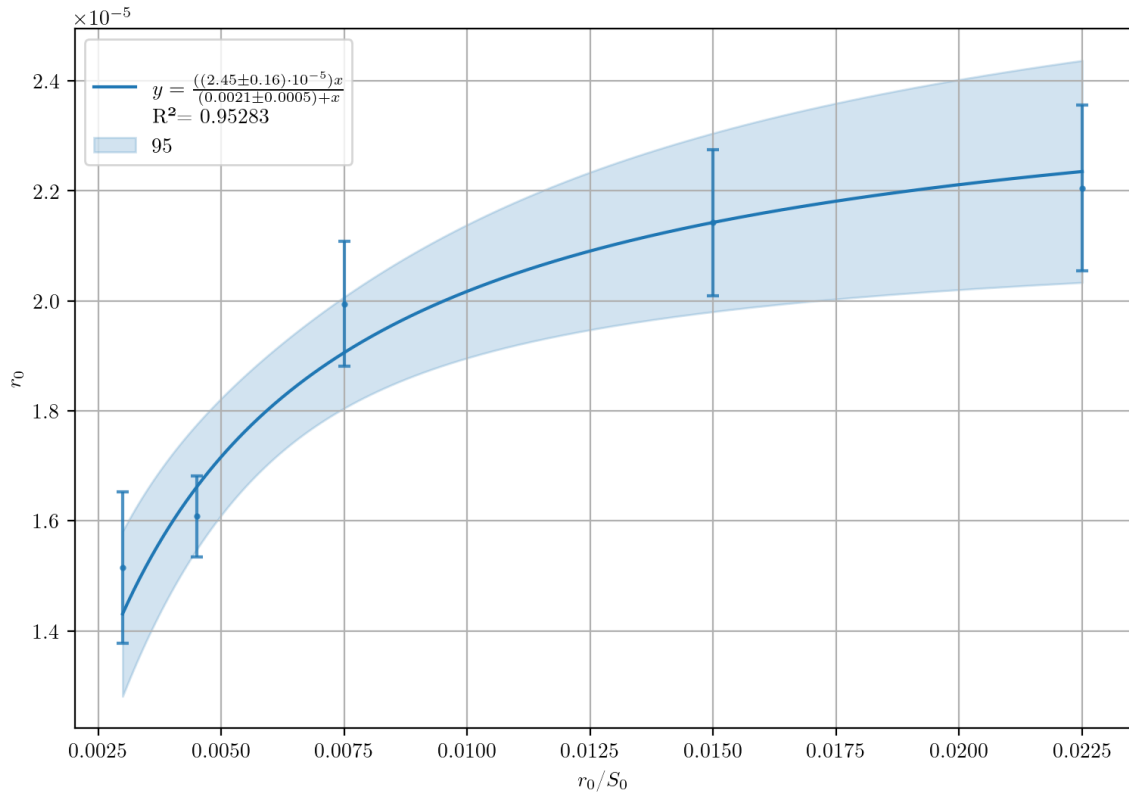


Рис. 10: Графическое определение K_M и r_{\max} нелинейной регрессией

Таблица 6: Результаты регрессии

Метод	Формула	K_M , М	r_{\max} , $\frac{\text{M}}{\text{c}}$
Lineweaver-Burk	$\frac{1}{r_0} = \frac{K_M + [S]_0}{r_{\max}[S]_0} = \frac{K_M}{r_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{r_{\max}}$	0.0021 ± 0.0004	$(2.44 \pm 0.16) \times 10^{-5}$
Woelf-Hanes	$\frac{[S]_0}{r_0} = \frac{K_M}{r_{\max}} + \frac{[S]_0}{r_{\max}}$	0.0021 ± 0.0004	$(2.44 \pm 0.16) \times 10^{-5}$
Eadie-Hofstee	$r_0 = r_{\max} - K_M \cdot \frac{r_0}{[S]_0}$	0.0020 ± 0.0004	$(2.41 \pm 0.13) \times 10^{-5}$
Нелинейная регрессия	$r_0 = \frac{r_{\max} \cdot [S]_0}{[S]_0 + K_M}$	0.0021 ± 0.0005	$(2.45 \pm 0.16) \times 10^{-5}$

- Средние значения:

$$K_M = 0.0021 \pm 0.0004 \text{ M}; \quad r_{\max} = (2.44 \pm 0.16) \times 10^{-5} \frac{\text{M}}{\text{c}}$$

3 Кинетика каталитических реакций

1. Экспериментальные данные

Таблица 7: Экспериментальные данные

t, мин	D (25°C)	t, мин	D (35°C)	t, мин	D (45°C)
0	0.705	0	0.737	0	0.777
34 с	0.744	25 с	0.754	18 с	0.693
10	0.650	5	0.664	2	0.682
20	0.641	10	0.580	4	0.613
30	0.575	15	0.485	6	0.509
40	0.510	20	0.394	8	0.405
50	0.470	25	0.283	10	0.296
60	0.403	30	0.195	12	0.194
		35	0.100	14	0.009

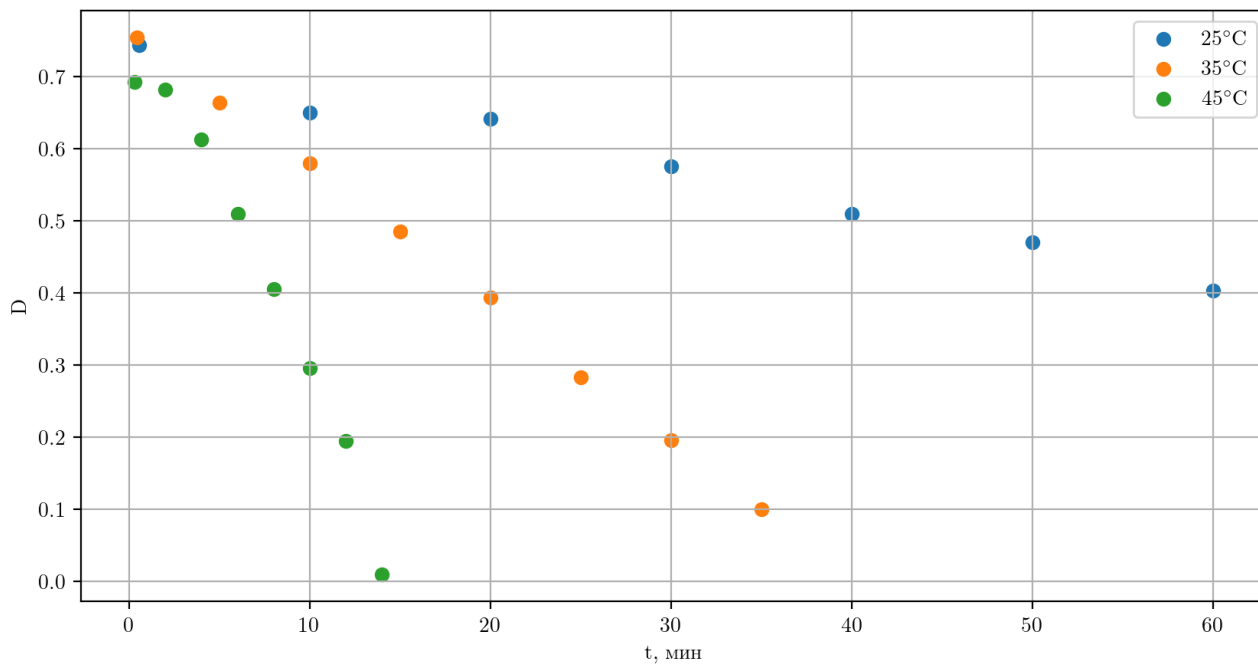


Рис. 11: Экспериментальные кинетические кривые $D = f(t)$

2. Расчет начальных скоростей

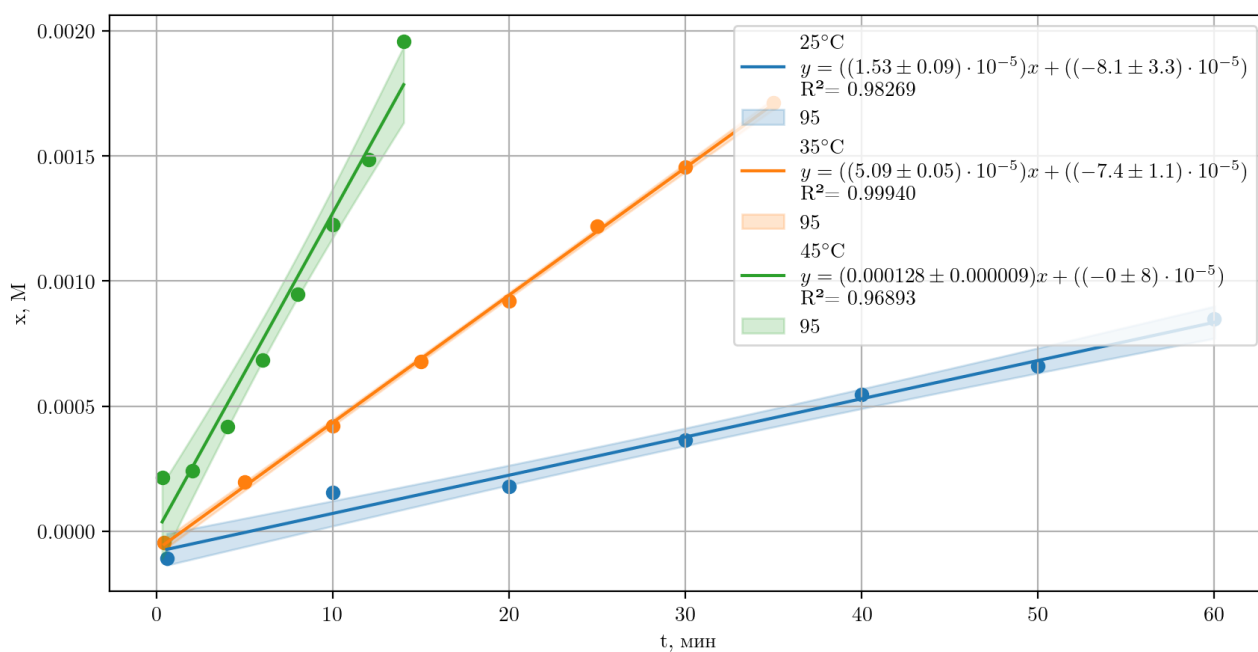


Рис. 12: Зависимость $x = f(t)$

Таблица 8:

Т, °C	Начальная концентрация ацетона $[C_3H_6O]_0$, М	Начальная концентрация кислоты $[HCl]_0$, М	Начальная скорость r_0 , моль·л ⁻¹ ·мин ⁻¹	Константа скорости k , л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹
25	0.0001305	0.07920	$(1.53 \pm 0.09) \times 10^{-5}$	1.48 ± 0.09
35	0.0001305	0.07920	$(5.09 \pm 0.05) \times 10^{-5}$	4.93 ± 0.05
45	0.0001305	0.07920	$(1.28 \pm 0.09) \times 10^{-4}$	12.3 ± 0.9

3. Расчет энергии активации по уравнению Аррениуса

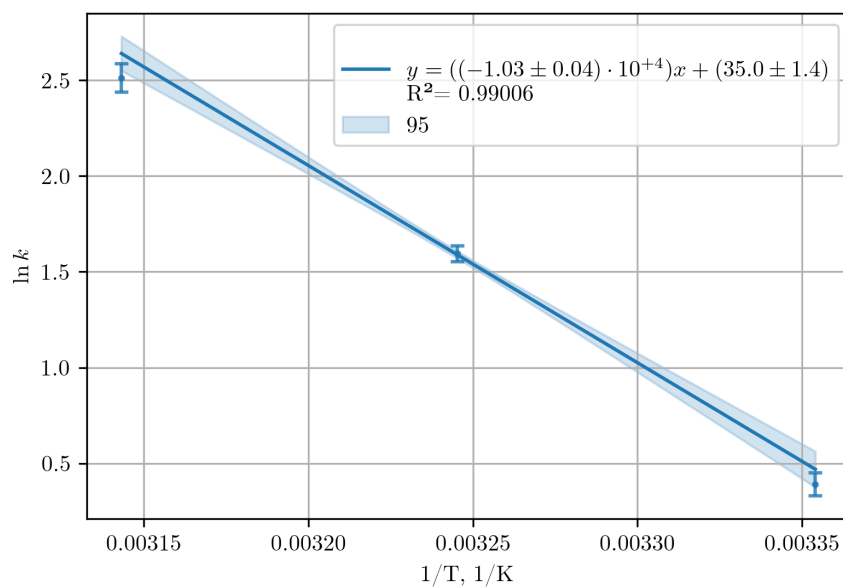


Рис. 13: Зависимость $\ln k = f(\frac{1}{T})$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

↓

$$y = ax + b$$

↓

$$a = -10298.0 \pm 434.5$$

↓

$$E_A = 85.6 \pm 3.6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

4 Определение кинетических характеристик реакции гидролиза сложного эфира в щелочной среде кондуктометрическим методом

1. Условия проведения эксперимента:

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_0 = a = 0.061 \text{ M}; [\text{NaOH}]_0 = b = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

2. Нахождение ∞ , ∞_0 и линеаризация полученных данных (нахождение k):

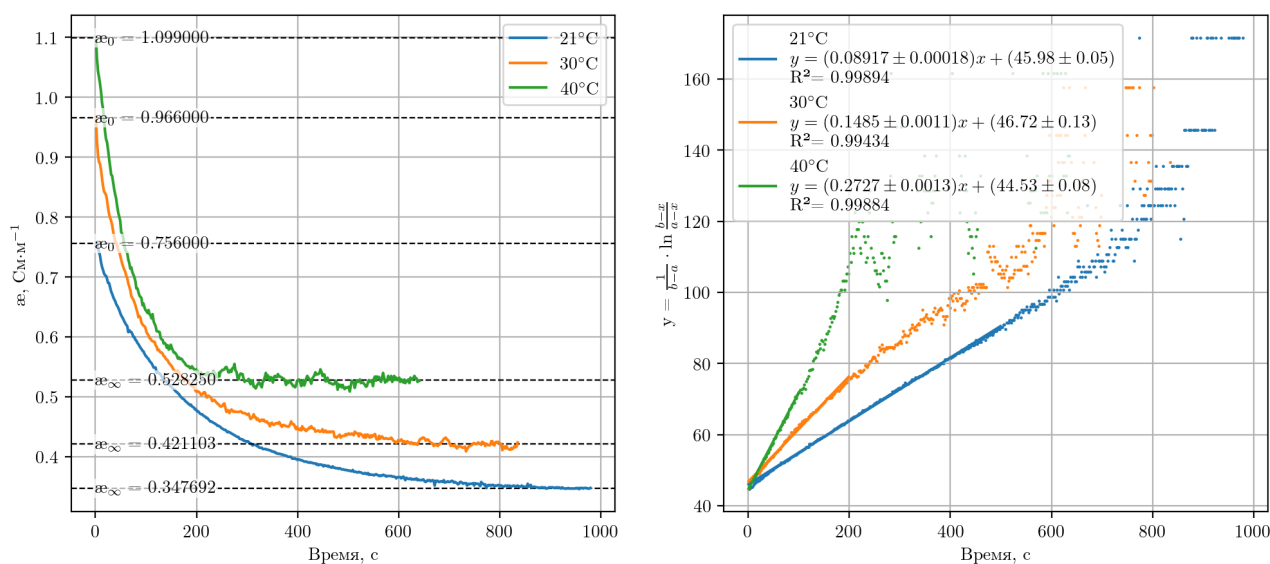


Рис. 14: Анализ и линеаризация экспериментальных данных

$$x = b \cdot \frac{\infty - \infty_0}{\infty_{\infty} - \infty_0}$$

$$\frac{1}{b-a} \cdot \ln \frac{b-x}{a-x} = \frac{1}{b-a} \cdot \ln \frac{b}{a} + kt$$

$$\downarrow$$

$$\boxed{y = \frac{1}{b-a} \cdot \ln \frac{b-x}{a-x}}$$

$$\downarrow$$

$$y = a \cdot x + b$$

3. Нахождение E_A и k_0 :

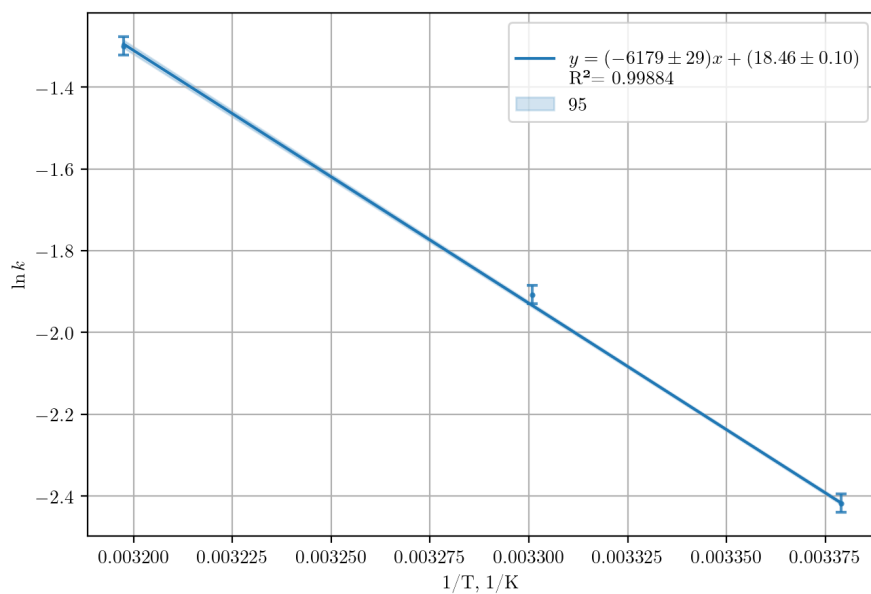


Рис. 15: Зависимость $\ln k = f(\frac{1}{T})$

Таблица 9: Результаты регрессии

№	T, °C	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	k ₀ , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E _a , кДж·моль ⁻¹
1	21.8	0.0959 ± 0.0001		
2	29.8	0.1488 ± 0.0011	$(26.2 \pm 2.4) \times 10^6$	47.8 ± 0.2
3	39.6	0.2727 ± 0.0013		

Таблица 10: Сравнение с литературными данными

Параметр	Экспериментальные данные	Литературные данные
k_0 , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$(26.2 \pm 2.4) \times 10^6$	14.0×10^6
E_A , кДж·моль ⁻¹	47.8 ± 0.2	46.90
k (21.8 °C), л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	0.0959 ± 0.0001	0.0812
k (29.8 °C), л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	0.1488 ± 0.0011	0.1153
k (39.6 °C), л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	0.2727 ± 0.0013	0.2111

5 Кинетика фотохимического разложения пероксида водорода в водном растворе

1. Условия проведения эксперимента:

$$C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.244\text{M}$$

2. Экспериментальные данные:

Таблица 11: Экспериментальные данные

t, мин	V, мл	t, мин	V, мл	t, мин	V, мл	t, мин	V, мл
11	76.0	17	119.0	23	205.0	29	251.0
12	80.5	18	130.0	24	213.0	30	257.0
13	86.0	19	144.0	25	221.0	31	264.0
14	92.5	20	160.0	26	229.0	32	269.0
15	100.5	21	182.0	27	235.0	33	276.0
16	109.0	22	196.0	28	244.0	34	280.0

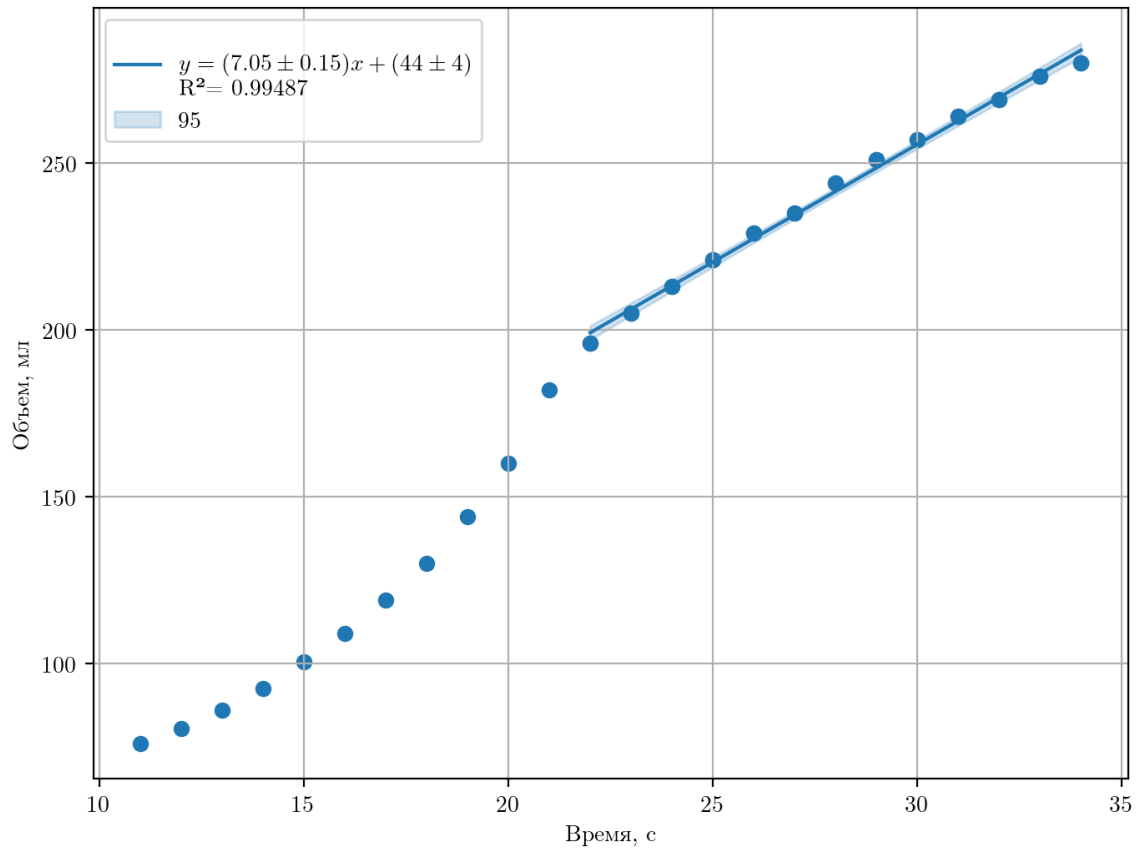


Рис. 16: Зависимость $V(\text{O}_2) = f(t)$

$$a = 10^6 \cdot \frac{RT}{p} \cdot \frac{V_{\text{p-ра}}}{4 \cdot N_A \cdot 10^{-3}} \cdot I_0$$

$$a = 7.05 \pm 0.15; I_0 = (7.58 \pm 0.16) \times 10^{18} \frac{\text{фотон}}{\text{см}^3 \cdot \text{мин}}$$

6 Кинетика фотохимического разложения ферриоксалата-иона в водном растворе

Таблица 12: Результаты эксперимента по фотолизу водного раствора ферриоксалата

Время, с	A_{510}	Конц. Fe(II) в реакц. р-ре, М	V, л	Кол-во Fe(II) в реакц. р-ре, моль
30	0.2115 ± 0.0007	$(4.764 \pm 0.016) \times 10^{-4}$	0.1	$(4.764 \pm 0.016) \times 10^{-5}$
60	0.3711 ± 0.0007	$(8.358 \pm 0.017) \times 10^{-4}$	0.099	$(8.275 \pm 0.016) \times 10^{-5}$
90	0.5171 ± 0.0007	$(1.1646 \pm 0.0017) \times 10^{-3}$	0.098	$(1.1413 \pm 0.0016) \times 10^{-4}$
120	0.6535 ± 0.0014	$(1.4718 \pm 0.0030) \times 10^{-3}$	0.096	$(1.4130 \pm 0.0029) \times 10^{-4}$
150	0.8022 ± 0.0009	$(1.8068 \pm 0.0021) \times 10^{-3}$	0.095	$(1.7164 \pm 0.0020) \times 10^{-4}$

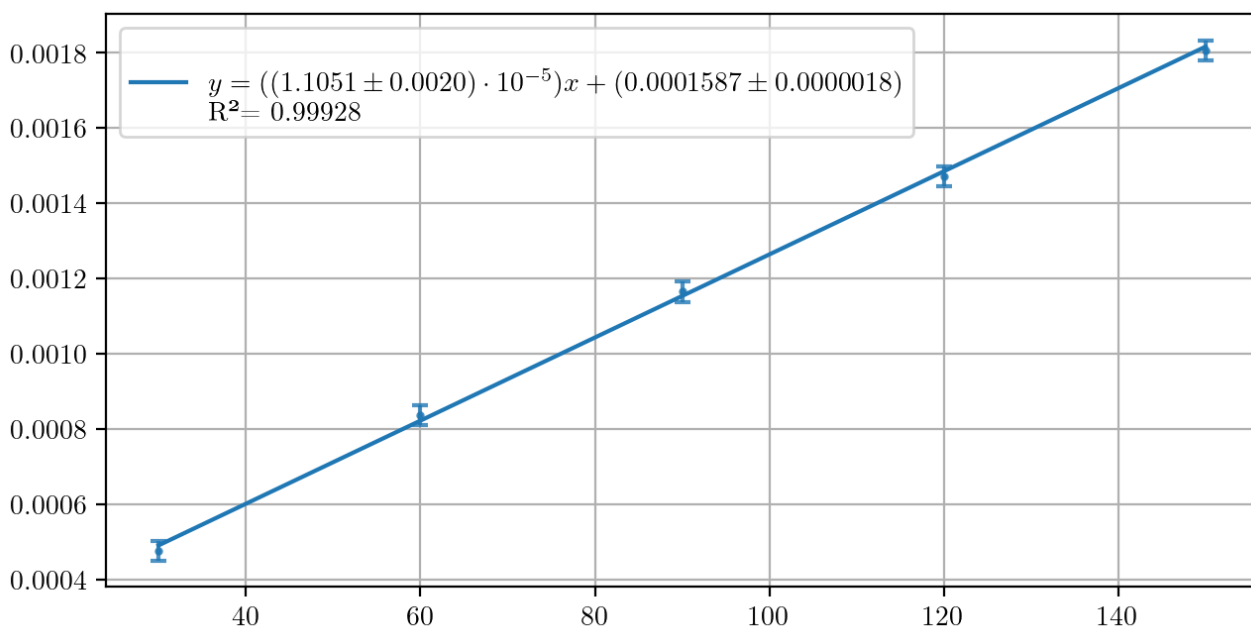


Рис. 17: Зависимость концентрации Fe(II) в реакционном сосуде от времени

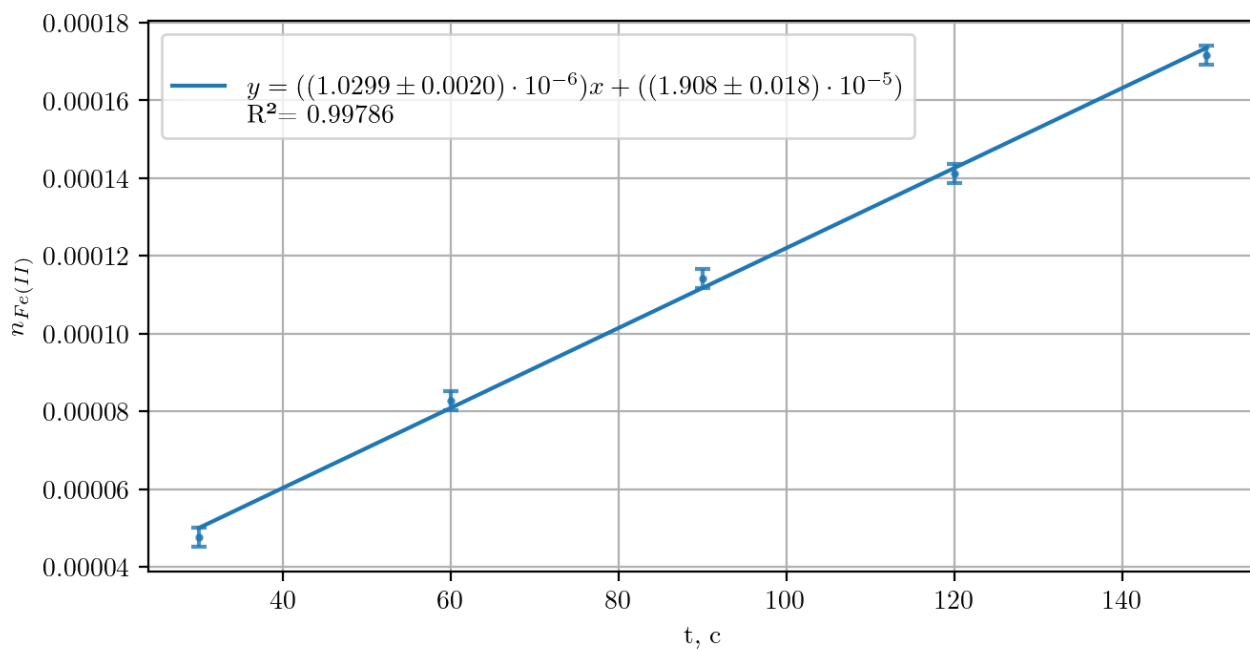


Рис. 18: Зависимость количества вещества Fe(II) от времени

$$I_0 = (8.5826 \pm 0.0016) \times 10^{-7} \frac{\text{Э}}{\text{с}}$$

$$P = I_0 \cdot N_A \cdot h \cdot \frac{c}{\lambda} = 0.28164 \pm 0.00053 \text{ Вт}$$

7 Определение кинетических параметров реакции разложения пероксида водорода на платиновом катализаторе

1. Условия проведения эксперимента:

$$T = 26^{\circ}\text{C}, \quad C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.16 \text{ M}, \quad V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ мл}, \quad p = 1.016 \text{ бар}$$

2. Экспериментальные данные:

Таблица 13: Таблицы с экспериментальными данными

Время, с	V, мл	Время, с	V, мл	Время, с	V, мл
72	4	30	3.4	30	5.8
120	5	60	4.8	60	7.4
180	6	90	5.6	90	8.4
240	6.8	120	6	120	9.4
300	7.4	150	6.8	150	10.8
360	8	180	7.2	180	11.8
420	8.6	210	8	210	12.4
480	9.2	240	8.4	240	13.4
540	9.8	270	9	270	14.4
600	10.4	300	9.6	300	15
660	10.8	330	10.2	330	15.8
720	11.5	360	10.6	360	16.6
780	11.9	390	11	390	17.2
840	12.4	420	11.4	420	17.8
900	12.8	450	11.8	450	18.4
		480	12.2	480	19.2

Продолжение на следующей странице

Таблица 13: Таблицы с экспериментальными данными
(Продолжение)

		510	12.6	510	19.8
		540	13	540	20.4
		570	13.6	570	21
		600	14	600	21.6
		660	14.6	660	22.6
		720	15.2	720	23.6
		780	16	780	24.6
		840	16.6	840	25.6
		900	17.2	900	26.5

3. Обработка результатов:

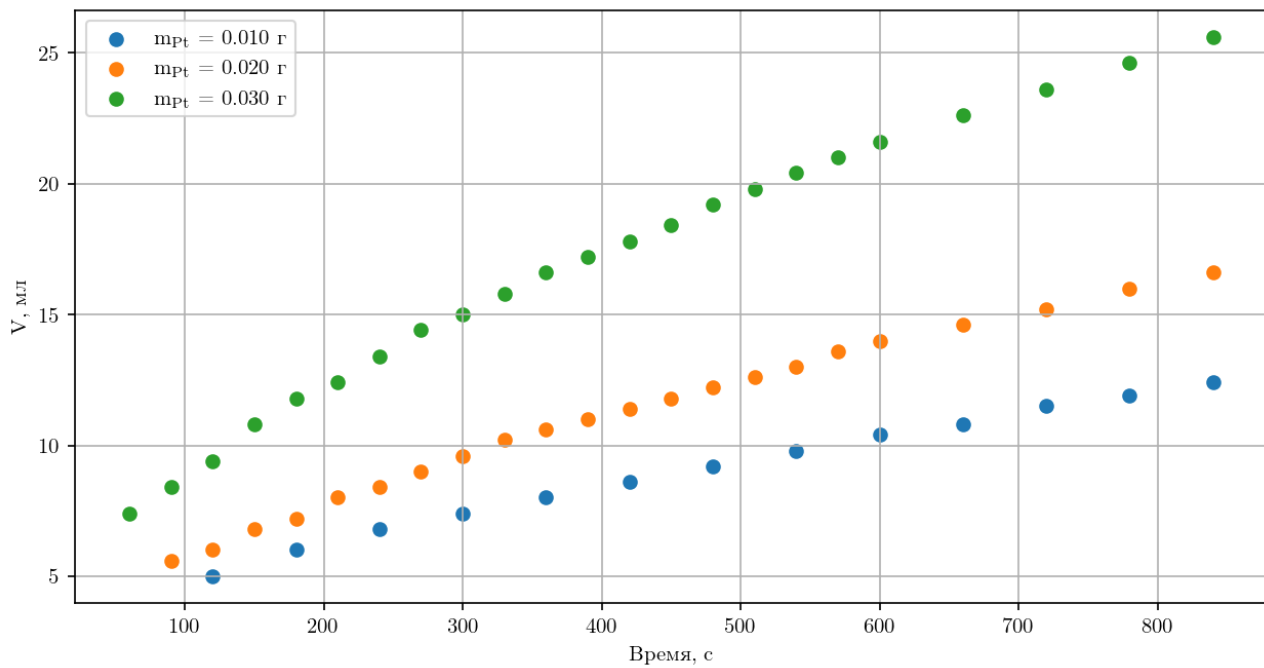


Рис. 19: Зависимость $V = f(t)$

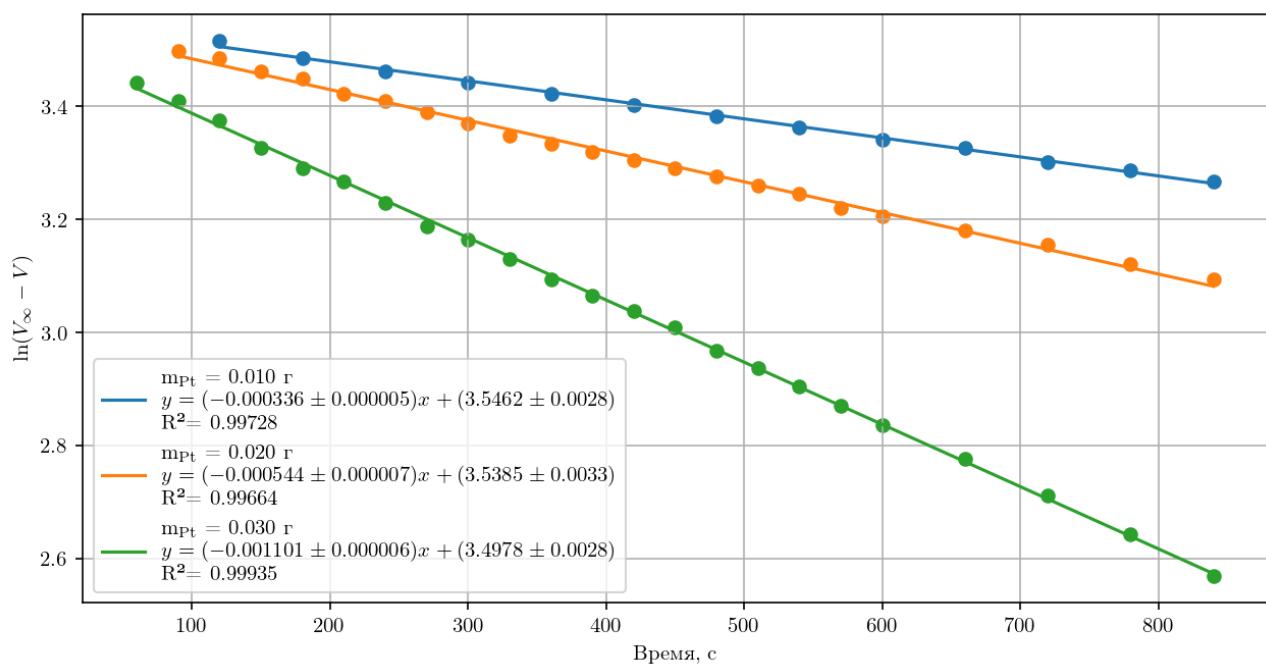


Рис. 20: Линеаризация экспериментальных данных

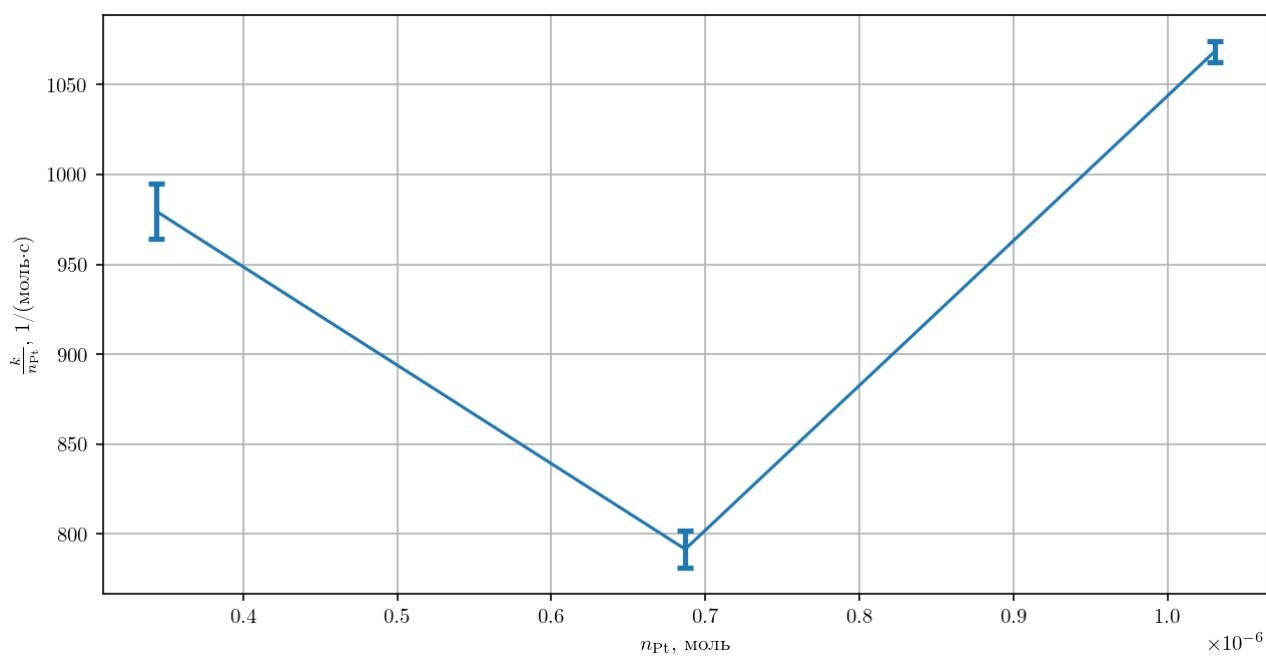


Рис. 21: Отношение $\frac{k}{n_{Pt}}$ для различных масс навески катализатора

Таблица 14: Результаты обработки данных линеаризацией уравнения скорости для реакции первого порядка

Масса катализатора, г	k , 1/с	$\frac{k}{n_{\text{Pt}}}$, $\frac{1}{\text{моль}\cdot\text{с}}$
0.01	$(3.36 \pm 0.05) \times 10^{-4}$	$(9.80 \pm 0.15) \times 10^2$
0.02	$(5.44 \pm 0.07) \times 10^{-4}$	$(7.92 \pm 0.10) \times 10^2$
0.03	$(1.101 \pm 0.006) \times 10^{-3}$	$(1.068 \pm 0.006) \times 10^3$

4. Дифференциальное определение порядка реакции:

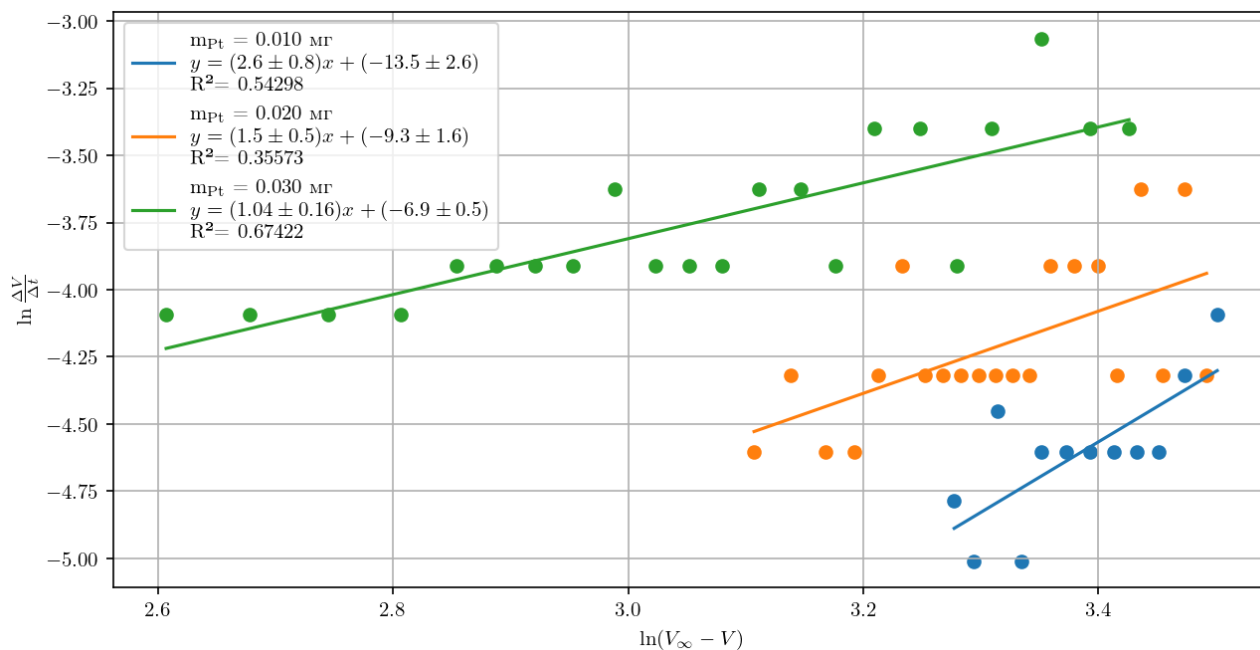


Рис. 22: Дифференциальное определение порядка реакции

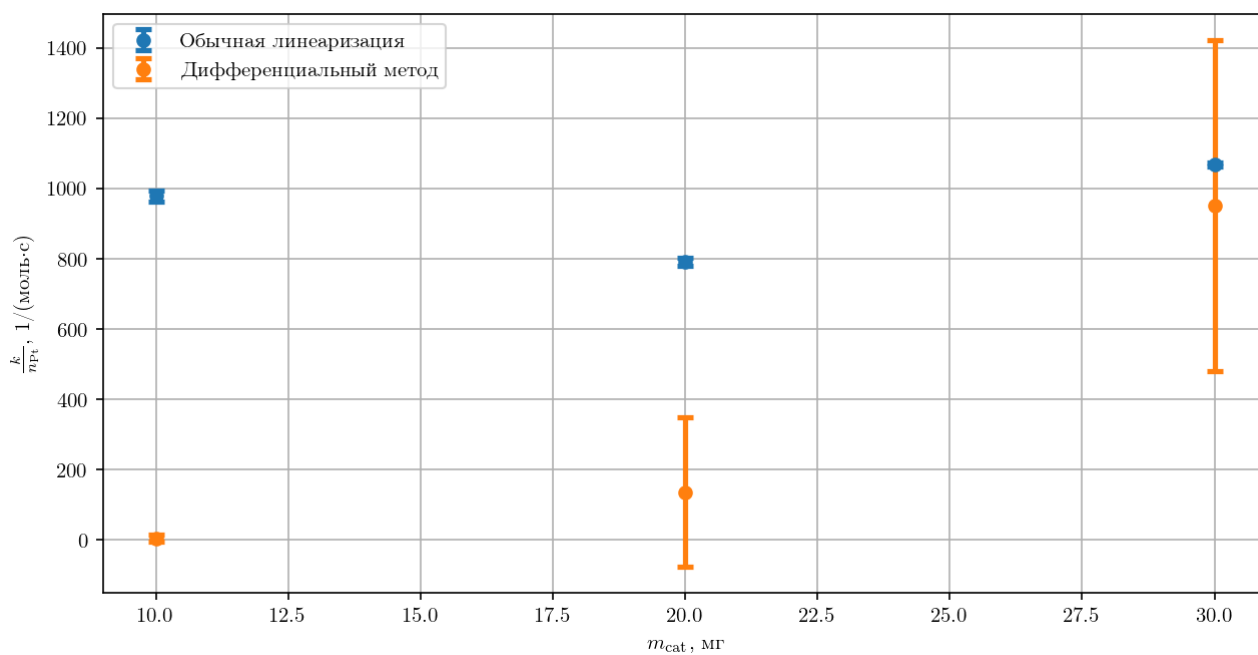


Рис. 23: Отношение $\frac{k}{n_{\text{Pt}}}$ для различных масс навески катализатора в двух методах определения

Таблица 15: Результаты обработки данных дифференциальным методом

Масса, г	$k, 1/\text{с}$	Порядок реакции	$\frac{k}{n_{\text{Pt}}}, \frac{1}{\text{моль} \cdot \text{с}}$
0.01	$(1 \pm 4) \times 10^{-6}$	2.6 ± 0.8	4 ± 10
0.02	$(9 \pm 15) \times 10^{-5}$	1.5 ± 0.5	$(1.4 \pm 2.1) \times 10^2$
0.03	$(1.0 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	1.04 ± 0.16	$(1.0 \pm 0.5) \times 10^3$