

С. В. Єльцов, К. В. Рощина

Кінетика реакцій у розчинах
методичні рекомендації до
лабораторних робіт з курсу
«Нерівноважна термодинаміка
та кінетика реакцій у розчинах»

УДК 544.4(075.8)

ББК 24.54я73

Е 58

Рецензенти:

В. О. Черановський – професор кафедри прикладної хімії ХНУ імені В. Н. Каразіна, доктор фізико-математичних наук, професор;

Б. В. Папонов – доцент кафедри органічної хімії ХНУ імені В. Н. Каразіна, кандидат хімічних наук.

Єльцов С. В.

Е 58

Кінетика реакцій у розчинах : методичні рекомендації до лабораторних робіт з курсу «Нерівноважна термодинаміка та кінетика реакцій у розчинах» / Єльцов С. В., Рощина К. В. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2013. – 40 с.

Рекомендації містять теоретичний та практичний матеріал з основних тем другого модулю спецкурсу „Нерівноважна термодинаміка та кінетика процесів у розчинах”, що викладається студентам 4-го курсу хімічного факультету Харківського національного університету імені В.Н.Каразіна: 1) формальна кінетика, 2) сольові ефекти у кінетиці, 3) вплив розчинника на швидкість реакцій та 4) міцелярні ефекти у кінетиці реакцій у розчинах. Видання також може бути використано як допоміжний матеріал студентами хімічного факультету при вивченні розділу «Кінетика» у курсі «Фізична хімія».

УДК 544.4(075.8)

ББК 24.54я73

© ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2013

© Єльцов С. В., Рощина К. В., 2013

© Дончик І. М., макет обкладинки, 2013

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	4
Розділ 1. РЕАКЦІЇ ЗНЕБАРВЛЕННЯ ДЕЯКИХ ТРИФЕНІЛ- МЕТАНОВИХ БАРВНИКІВ	5
Розділ 2. ФОРМАЛЬНА КІНЕТИКА	9
Лабораторна робота № 1. Визначення порядку та константи швидкості реакції	12
Розділ 3. СОЛЬОВІ ЕФЕКТИ У КІНЕТИЦІ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ	16
Лабораторна робота № 2. Визначення константи швидкості взаємодії барвника з гідроксид іоном та дослідження сольового ефекту.....	20
Розділ 4. ВПЛИВ РОЗЧИННИКА НА ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ	23
Лабораторна робота № 3. Вплив розчинника на константу швидкості хімічної реакції	27
Розділ 5. МІЦЕЛЯРНІ ЕФЕКТИ У КІНЕТИЦІ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ	31
Лабораторна робота № 4. Вплив поверхнево-активних речовин на константу швидкості хімічної реакції	36
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	39

ПЕРЕДМОВА

Методичні рекомендації складено відповідно до програми другого модуля спецкурсу «Нерівноважна термодинаміка та кінетика процесів у розчинах» для студентів 4-го курсу хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Вони містять теоретичний та практичний матеріал з основних тем дисципліни: 1) формальна кінетика, 2) сольові ефекти у кінетиці, 3) вплив розчинника на швидкість реакцій та 4) міцелярні ефекти у кінетиці реакцій у розчинах.

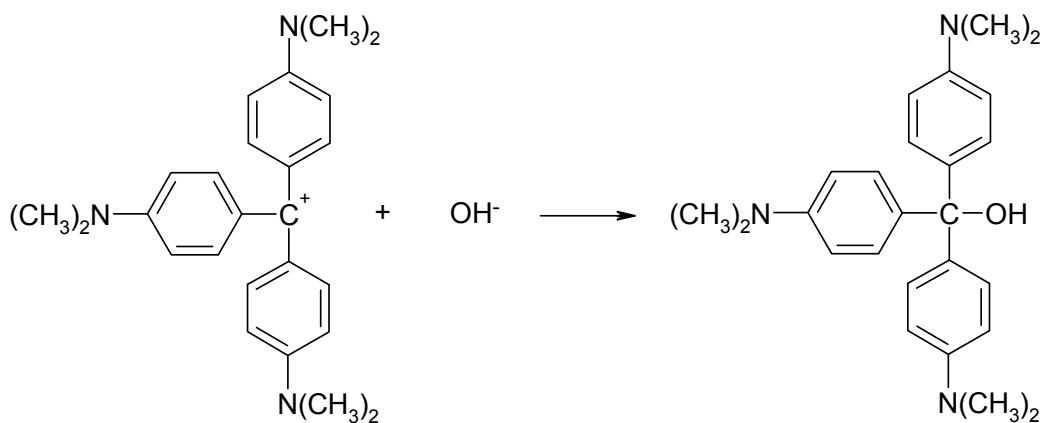
Теоретична частина кожного розділу рекомендацій висвітлює матеріал, що є необхідним для розуміння головних закономірностей впливу певних факторів на швидкість та константу швидкості реакцій, які перебігають у розчині. У практичній частині наведено описи лабораторних робіт з курсу, які були складені на основі низки публікацій у журналі «Journal of Chemical Education» та власного досвіду авторів посібника з експериментального дослідження кінетики реакцій знебарвлення трифенілметанових барвників у розчинах.

Видання також може бути використано як допоміжний матеріал студентами хімічного факультету при вивченні розділу «Кінетика» у курсі «Фізична хімія».

РОЗДІЛ 1. РЕАКЦІЇ ЗНЕБАРВЛЕННЯ ДЕЯКИХ ТРИФЕНІЛМЕТАНОВИХ БАРВНИКІВ

Проведення лабораторних робіт, що наведені у даному посібнику, базується на використанні реакцій знебарвлення деяких трифенілметанових барників, що перебігають у лужному середовищі. З цією метою можуть бути використані такі барники: кристалічний фіолетовий (КФ), малахітовий зелений (МЗ), бриліантовий зелений (БЗ) та бромфеноловий синій (БФС).

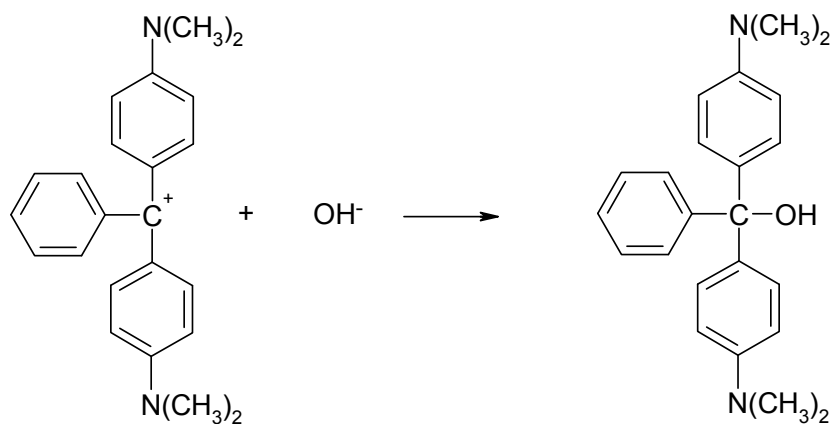
Реакції взаємодії цих барників з гідроксид іоном перебігають відповідно до нижченаведених рівнянь.



Забарвлена форма

Безбарвна форма

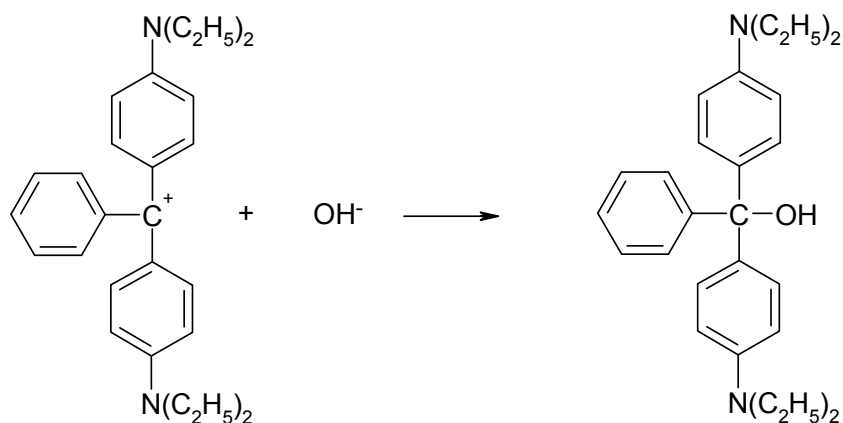
Кристалічний фіолетовий (КФ)



Забарвлена форма

Безбарвна форма

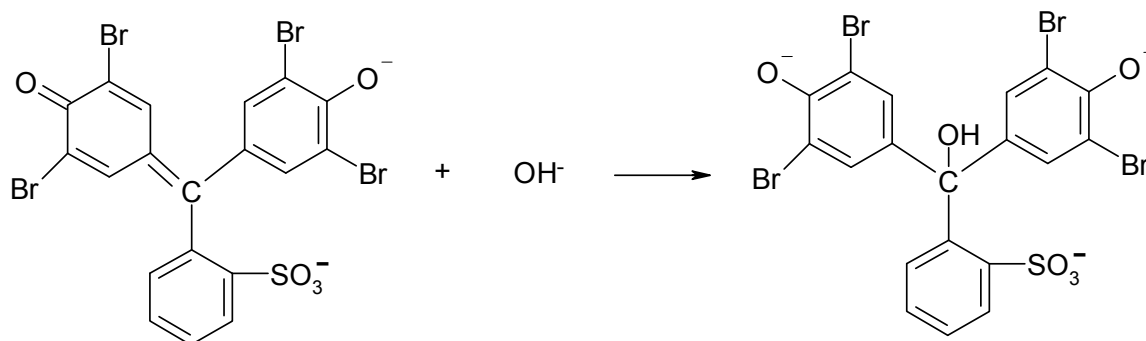
Малахітовий зелений (МЗ)



Забарвлена форма

Безбарвна форма

Бриліантовий зелений (БЗ)

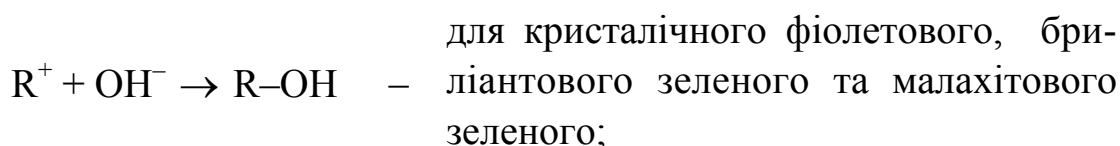


Забарвлена форма

Безбарвна форма

Бромфеноловий синій (БФС)

Більш коротко ці реакції можуть бути записані так:



Катіон R^+ КФ має інтенсивне забарвлення з максимумом поглинання на довжині хвилі 592 нм, МЗ – 620 нм, БЗ – 630 нм; для аніона R^{2-} БФС максимум поглинання також спостерігається при 592 нм. Молярний коефіцієнт поглинання іонів барвників становить величину близько $1 \cdot 10^5$ л/(моль·см), у той час як сполуки $R-OH$ та $R-OH^{3-}$ не поглинають світло у видимій області. Тому при перебігу реакцій інтенси-

вність забарвлення розчину зменшується, що легко фіксується при проведенні експерименту на спектрофотометрі або фотоколориметрі.

Порядок даних реакцій за кожним реагентом (іони барника та гідроксид іон) дорівнює одиниці. Тому досліджувані реакції за своїм механізмом є бімолекулярними. Згідно з основним постулатом хімічної кінетики, швидкість цих реакцій визначається рівнянням

$$v = k \cdot c_R \cdot c_{\text{OH}^-}, \quad (1.1)$$

де c_R – концентрація забарвленої форми індикатору.

Якщо для проведення реакції приготувати розчин, у якому концентрація лугу значно перевищує концентрацію барвника, то зміною концентрації OH^- при реакції можна зневажити. У цих умовах реакція буде псевдомономолекулярною. Тому для її швидкості можна записати

$$v = k' \cdot c_R, \quad (1.2)$$

де $k' = k \cdot c_{\text{OH}^-} = \text{const}$ – константа швидкості псевдомономолекулярної реакції.

Згідно з уявленнями хімічної кінетики, величина k' може бути розрахована за рівнянням

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{o,R}}{c_R}, \quad (1.3)$$

де $c_{o,R}$ – концентрація забарвленої форми до початку реакції. Лінійна форма рівняння (1.3) має вигляд

$$\ln \frac{c_{o,R}}{c_R} = k't. \quad (1.4)$$

Відповідно до закону Бугера–Ламберта–Бера світлопоглинання визначається рівнянням

$$A = \varepsilon cl,$$

де ε – коефіцієнт молярного поглинання забарвленої форми, l – товщина поглинаючого шару, тому

$$c_R = A_t / \varepsilon l \text{ і } c_{o,R} = A_o / \varepsilon l, \quad (1.5)$$

де A_o і A_t – оптичне поглинання розчину у вихідний момент часу та момент часу t . Підставляючи вираз (1.5) до рівняння (1.4), маємо

$$\ln \frac{A_o}{A_t} = k't,$$

$$\ln A_t = \ln A_o - k't. \quad (1.6)$$

Відповідно до рівняння (1.6) залежність $\ln A_t - t$ лінійна (рис.1), що дозволяє знайти величину k' як тангенс кута нахилу прямої. Константа швидкості бімолекулярної реакції може бути розрахована потім за рівнянням

$$k = k' / c_{\text{OH}^-}. \quad (1.7)$$

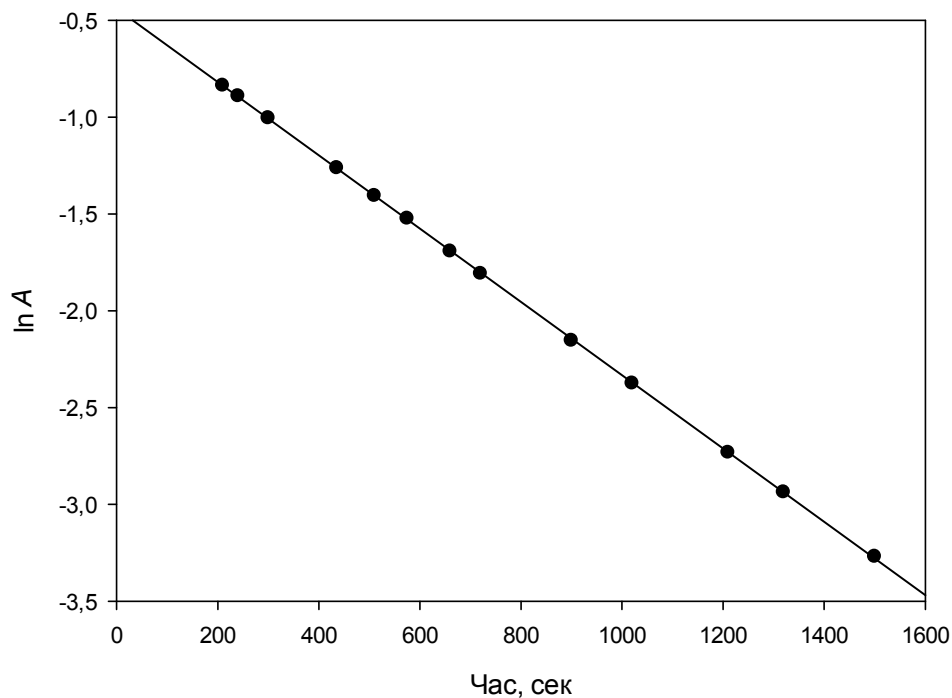


Рис. 1. Залежність логарифма оптичного поглинання розчину від часу

РОЗДІЛ 2. ФОРМАЛЬНА КІНЕТИКА

Хімічна кінетика – розділ фізичної хімії, в якому вивчаються закономірності перебігу хімічного процесу в часі та його механізм.

Як швидкість хімічної реакції розглядають *величину зміни кількості речовини за одиницю часу в одиниці об'єму або зміну концентрації речовини за одиницю часу, якщо об'єм системи не змінюється.* Швидкість реакції можна визначати за зменшенням концентрації одного з реагентів або за збільшенням концентрації одного з продуктів реакції. Оскільки швидкість реакції є позитивною величиною, то в загальному випадку можна записати

$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = \pm \left(\frac{dc}{dt} \right)_V, \quad (2.1)$$

де знак плюс береться при використанні концентрації продукту реакції, мінус – при використанні концентрації реагенту.

Відповідно до *основного постулату хімічної кінетики*, швидкість реакції пропорційна концентраціям реагуючих речовин, що зведені у деякі ступені. Це положення іноді ще називають *законом дії мас*, а рівняння, що його описує – *кінетичним рівнянням реакції*. Так, для будь-якої реакції, яку в загальному вигляді можна записати як

$$\sum_{i=1}^l a_i A_i = \sum_{j=1}^m b_j B_j, \quad (2.2)$$

швидкість буде дорівнювати

$$v = k c_{A_1}^{n_1} \cdot c_{A_2}^{n_2} \cdot \dots \cdot c_{A_i}^{n_i}, \quad (2.3)$$

де k – *константа швидкості реакції* (питома швидкість), що дорівнює швидкості реакції при одиничних концентраціях реагуючих речовин, n_1, n_2, n_i – *порядок реакції* за даною речовиною. Сума порядків за всіма реагентами визначає загальний порядок реакції. Константа швидкості реакції залежить від температури і природи реагентів. Відповідно до рівняння (2.1) одиницею вимірювання швидкості реак-

ції є моль/(л·сек), тому константи швидкості для реакцій різного порядку мають різні одиниці вимірювання, що дозволяє зіставляти їх тільки для реакцій з однаковим порядком. Для реакцій, що мають різний порядок, порівнювати можна тільки швидкості. Порядок реакції за даною речовиною в загальному випадку не співпадає зі стехіометричним коефіцієнтом даної речовини, а також може бути нульовим та дробним. Пояснюється це тим, що більшість реакцій перебігають за складним механізмом через низку проміжних стадій, а хімічне рівняння відбиває тільки матеріальний баланс сукупності елементарних стадій. Крім того, експериментально визначений порядок реакції залежно від концентрації реагентів може змінювати своє значення. Рівність стехіометричного коефіцієнта та порядку спостерігається тільки для елементарних стадій реакції.

В експериментальній практиці застосовують різні способи спостереження за розвитком хімічної реакції у часі. Зручними для проведення кінетичного дослідження є реакції, перебіг яких може бути припинений у визначений момент часу додаванням, наприклад, якого-небудь реагенту, що гальмує процес, чи охолодженням системи. Зупинивши перебіг реакції у такій системі, потім роблять хімічний аналіз її складу. Найбільш зручними для проведення кінетичного дослідження є методи, засновані на безперервному спостереженні за станом системи. Вибір методу аналізу системи залежить насамперед від природи реагуючих речовин і фізико-хімічних властивостей системи в цілому. Особливо важливими є такі методи, що допускають безперервне спостереження за реакцією без втручання в її хід, як, наприклад, вимірювання обертання площини поляризації або світлопоглинання. При дослідженні газових реакцій, що протікають зі зміною числа молекул, кінетичні розрахунки легко проводити на основі спостережень за зміною загального тиску в системі. При вивченні реакцій у розчинах, що супроводжуються виділенням слабкорозчинних газів, наприклад, азоту чи кисню, розрахунки ґрунтуються на вимірі тиску газу, що виділяється. Для спостереження за реакціями, що супроводжуються зміною концентрації кислот, лугів або солей застосовують періодичний відбір проб для титрування. При вивченні кінетики реакцій у розчинах дослідження проводять на основі вимірювання таких фізичних властивостей, як світлопоглинання, обертання площини поляризації, електропровідність, коефіцієнт заломлення.

При кінетичному дослідженні хімічного процесу спочатку експериментально визначають швидкість реакції. Потім знаходять порядок реакції за кожним реагентом та константу швидкості. Потім ці дані аналізуються з метою з'ясування механізму реакції, що відповідає встановленому кінетичному рівнянню.

При визначенні загального порядку реакції, що описується рівнянням (2.2), спочатку знаходять порядок за кожним реагентом. Для цього вихідну концентрацію реагента, наприклад, A_1 , для якого визначають порядок, беруть набагато менше, ніж інших. При перебігу реакції зміна концентрацій цих реагентів буде незначною порівняно з A_1 , тому їх вплив на швидкість реакції є постійним і їх концентрації можна включити в константу швидкості. Потім експериментально визначають залежність концентрації реагенту A_1 від часу й розраховують швидкість реакції. Далі отримані дані використовують для знаходження порядку реакції за речовиною A_1 . Найбільш просто це можна зробити такими методами:

1) *Графічний метод*. Заснований на побудові графіків залежності відповідних функцій концентрації реагенту ($\ln c$, $1/c$, $1/c^2$) від часу. Лінійність одного з графіків указує на відповідність реакції 1-му, 2-му або 3-му порядку за даною речовиною.

2) Логарифмування загального виразу для швидкості реакції $v = kc^n$, дає рівняння $\ln v = \ln k + n \ln c$, графік якого в координатах $\ln v - \ln c$ є лінійним, а тангенс кута нахилу дорівнює порядку за даною речовиною. Цей метод дозволяє знаходити не тільки цілі, але й дробні порядки.

3) Порядок реакції також можна визначити за періодом напівперетворення для різних вихідних концентрацій реагенту, що досліджується. Відповідність експериментальних даних з $\tau_{1/2}$ до однієї з існуючих залежностей вказує на відповідний порядок реакції за даним реагентом.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1.

ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ ТА КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ

Мета роботи: визначення порядку реакції за кожним реагентом та константи швидкості для реакції взаємодії барвника кристалічного фіолетового або бриліантового зеленого з гідроксид іоном у воді.

У загальному вигляді кінетичне рівняння реакції взаємодії КФ з гідроксид іоном можна записати у формі

$$v = -\frac{d[R^+]}{dt} = k[OH^-]^{n_1}[R^+]^{n_2}, \quad (2.4)$$

де n_1 та n_2 – порядок реакції за гідроксид іоном та барником відповідно. Сума $n_1 + n_2$ визначає загальний порядок реакції.

Якщо провести цю реакцію за умов, коли вихідна концентрація лугу значно перевищує концентрацію барвника, тобто при

$$[OH^-]_0 \gg [R^+]_0, \quad (2.5)$$

змінною концентрації гідроксид іону під час реакції можна зневажити. Тому за цих умов добуток $k[OH^-]^{n_1}$ буде сталою величиною. Вводячи позначення

$$k' = k[OH^-]^{n_1}, \quad (2.6)$$

де k' – експериментальне значення константи швидкості реакції, та поєднуючи рівняння (2.4) і (2.6), для швидкості реакції маємо

$$v = -\frac{d[R^+]}{dt} = k'[R^+]^{n_2}. \quad (2.7)$$

Для інтегрування рівняння (2.7) необхідно розділити змінні

$$-\frac{d[R^+]}{[R^+]^{n_2}} = k'dt. \quad (2.8)$$

Спостереження за перебігом реакції проводиться фотометрично, згідно із законом Бугера–Ламберта–Бера, світлопоглинання розчину визначається рівнянням

$$A = [R^+] \varepsilon l, \quad (2.9)$$

де ε – коефіцієнт молярного поглинання забарвленої форми, l – товщина поглинаючого шару, тому

$$[R^+] = A / (\varepsilon l). \quad (2.10)$$

Підстановка виразу (2.10) до рівняння (2.8) дає таке співвідношення

$$-\frac{dA}{A^{n_2}} = (\varepsilon l)^{(n_2-1)} k' dt. \quad (2.11)$$

У рівнянні (2.11) величина добутку коефіцієнта молярного поглинання та товщини поглинаючого шару є сталою величиною, тому значення $(\varepsilon l)^{(n_2-1)} k'$ також є сталим. Вводячи позначення

$$k'' = (\varepsilon l)^{(n_2-1)} k', \quad (2.12)$$

маємо

$$-\frac{dA}{A^{n_2}} = k'' dt. \quad (2.13)$$

При інтегруванні рівняння (2.13) залежно від значення n_2 можна отримати різні кінетичні рівняння, які наведені у таблиці 1.

Таблиця 1. Рівняння залежності $[R^+]$ від часу для реакцій різного порядку за барвником*

n_2	Рівняння
1	$\ln A = \ln A_0 - k''t$
2	$1/A = 1/A_0 + k''t$
3	$1/A^2 = 1/A_0^2 + 2k''t$

* A_0 – вихідне значення світлопоглинання розчину.

Відповідно до наведених у таблиці 1 рівнянь, якщо лінійним є графік залежності $\ln A$ від часу, то реакція взаємодії барвника з гідроксид іоном має перший порядок за барвником, якщо ж лінійним є графік залежності $1/A$ або $1/A^2$ від t , то реакція має, відповідно, другий або

третій порядок. Таким чином побудова цих графіків дає змогу визначити порядок реакції за барвником, а також розрахувати величину k'' , використовуючи тангенс кута нахилу отриманої прямої. Коли величини n_2 та k'' вже визначені, то необхідно розрахувати k' . У разі, коли $n_2 = 1$, значення k' та k'' співпадають. Якщо ж n_2 дорівнює 2 або 3, спочатку необхідно визначити коефіцієнт молярного поглинання барвника, а потім, використовуючи рівняння (2.12), – знайти величину k' .

Проводячи подібний експеримент з двома розчинами із різними вихідними концентраціями лугу $[\text{OH}^-]_1$ та $[\text{OH}^-]_2$, можна отримати два значення k'_1 та k'_2 , що пов'язані з істиною константою швидкості рівнянням (2.6). Розв'язання системи рівнянь

$$\begin{cases} k'_1 = k[\text{OH}^-]_1^{n_1} \\ k'_2 = k[\text{OH}^-]_2^{n_1} \end{cases} \quad (2.14)$$

дає величини k та n_1 .

Порядок виконання роботи

1) Для перевірки виконання закону Бугера–Ламберта–Бера у досліджуваній системі, використовують серію з чотирьох розчинів барвника із різною концентрацією, які готують з вихідного розчину барвника з концентрацією $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л для КФ або $1.0 \cdot 10^{-3}$ для БЗ, що попередньо готується з солей $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$ (КФ) або $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (БЗ). Для приготування робочих розчинів використовують мірну колбу об'ємом 25 або 50 мл. При проведенні роботи з КФ концентрація барвника становить: $2.5 \cdot 10^{-6}$, $5.0 \cdot 10^{-6}$, $1.0 \cdot 10^{-5}$, $1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Якщо робота виконуватиметься з БЗ, то готують розчини з такою концентрацією барвника: $1.0 \cdot 10^{-5}$, $2.0 \cdot 10^{-5}$, $4.0 \cdot 10^{-5}$, $6.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л та проводять вимірювання їх світлопоглинання на концентраційному фотоколориметрі (КФК) або спектрофотометрі (СФ) на довжині хвилі 590 нм.

2) Для проведення кінетичних досліджень у мірній колбі готують робочий розчин № 1, в якому концентрація КФ дорівнює $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а концентрація лугу не менше ніж у 500 разів її перевищує, тобто $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При роботі з БЗ у робочому розчині концентрація барвника становить $4.0 \cdot 10^{-5}$, а лугу – $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для цього використовують вихідні розчини барвника та лугу ($c = 0.1$ моль/л).

3) Приготовлений розчин після ретельного перемішування у мірній колбі наливають у кювету та розміщують її у кюветотримачі приладу для вимірювання світлопоглинання. У роботі використовують кювету з довжиною поглинаючого шару 1 см.

4) Періодично вимірюють оптичне поглинання приготовленого розчину на довжині хвилі 590 нм доти, доки оптичне поглинання не зміниться не менше ніж на 70 %.

5) Готують робочий розчин № 2, в якому концентрація барвника така ж, як у розчині № 1, а концентрація гідроксиду натрію в два рази більше, тобто $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Знімають залежність світлопоглинання цього розчину доки оптичне поглинання не зміниться не менше ніж на 70 %.

Порядок оформлення роботи та проведення розрахунків

1) Для перевірки виконання закону Бугера–Ламберта–Бера будують графік залежності світлопоглинання від концентрації барвника для серії розчинів із різною концентрацією КФ та перевіряють його відповідність рівнянню прямої. Кутовий коефіцієнт отриманої залежності ($tg\alpha$) дорівнює добутку коефіцієнта молярного поглинання та товщини поглинаючого шару. Визначають величину $tg\alpha$ та розраховують середнє значення ε як відношення $tg\alpha$ до $l = 1$ см.

2) Використовуючи дані зі світлопоглинання робочого розчину № 1, будують графіки залежностей $\ln A - t$, $1/A - t$ та $1/A^2 - t$. Аналізують отримані графіки та роблять висновок про те, який з них краще описується рівнянням прямої. Найкраща відповідність певної залежності рівнянню прямої дає відповідь про порядок реакції за барвником. Кутовий коефіцієнт цієї залежності використовують для розрахунку k'_1 .

3) Використовуючи дані зі світлопоглинання розчину № 2, будують графік лише тієї залежності, для якої попередньо було встановлено найкращу відповідність рівнянню прямої. Знаходять кутовий коефіцієнт цієї залежності та розраховують значення k'_2 .

4) Використовуючи величини k'_1 та k'_2 , а також вихідні концентрації луку у кожному робочому розчині, $[\text{OH}^-]_1$ та $[\text{OH}^-]_2$, розв'язують систему рівнянь (2.14) та розраховують значення k та n_1 .

РОЗДІЛ 3.

СОЛЬОВІ ЕФЕКТИ У КІНЕТИЦІ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Ефекти зміни швидкості хімічної реакції в розчині під дією солей називаються *сольовими ефектами*. Вони можуть бути позитивними, якщо реакція прискорюється при додаванні солі у розчин, чи негативними – при уповільненні реакції. Сольові ефекти розділяють на *первинний сольовий ефект*, коли вплив солей на швидкість реакції визначається зміною коефіцієнтів активності реагентів, і *вторинний сольовий ефект*, якщо додавання солі приводить до зміни ефективної концентрації одного з реагентів. Також розрізняють *специфічний і неспецифічний сольові ефекти*. Останні можуть бути описані та пояснені на основі теорії сильних електролітів Дебая та Хюккеля з урахуванням тільки концентрації присутніх іонів та їх зарядів, але без розгляду природи іонів, перші ж викликаються явищами, які залежать від природи солі, що додається (розмір і форма кожного іону, що входять до складу солі, їх поляризованість і т. д.).

Пояснення природи первинного сольового ефекту може бути проведено на основі теорії перехідного стану, відповідно до якої реакція між іонами А та В перебігає через рівноважне утворення активованого комплексу X^\ddagger , що потім розпадається на продукти реакції



Уперше кількісний опис первинного сольового ефекту був даний Бренстедом (1922 р.) та Б'єррумом (1924 р.). У його основі лежить розгляд окремих стадій процесу, що представлений схемою (3.1). Швидкість утворення продуктів реакції v пропорційна до рівноважної концентрації активованого комплексу

$$v = k_1[X^\ddagger], \quad (3.2)$$

де k_1 – константа швидкості розпаду активованого комплексу. Оскільки константа рівноваги утворення активованого комплексу визначається активностями реагентів і комплексу

$$K = \frac{a_{X^\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} \cdot \frac{\gamma_{X^\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B}, \quad (3.3)$$

то концентрація активованого комплексу визначається рівнянням

$$[X^\ddagger] = K[A][B] \cdot \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}}, \quad (3.4)$$

а швидкість реакції дорівнює

$$v = k_1 K[A][B] \cdot \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}} = k[A][B]. \quad (3.5)$$

Таким чином, константа швидкості реакції залежить від коефіцієнтів активності реагентів і активованого комплексу

$$k = k_1 K \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}} = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}}, \quad (3.6)$$

де k – константа швидкості у реальному розчині, а k_0 – константа швидкості у стандартному стані у даному розчиннику і при даній температурі, коли коефіцієнти активності учасників реакції дорівнюють одиниці. Логарифмуючи рівняння (3.6), отримуємо

$$\lg k = \lg k_0 + \lg \gamma_A + \lg \gamma_B - \lg \gamma_{X^\ddagger}. \quad (3.7)$$

Відповідно до теорії сильних електролітів Дебая та Хюккеля, концентраційний коефіцієнт активності іона у розчині визначається рівнянням

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + C_i I, \quad (3.8)$$

де A і B – константи теорії Дебая та Хюккеля, C_i – емпірична константа, a – параметр найбільшого зближення іонів, z_i – заряд іона, I – іонна сила розчину; $A = 1.825 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2}$, якщо a виражено в ангстремах, то $B = 5.029 \cdot 10^9 / (\epsilon T)^{1/2}$; ϵ – діелектрична проникність розчинника, T – абсолютна температура. Об'єднуючи рівняння (3.7) та (3.8), маємо

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \left(z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2 \right) + CI,$$

$$\lg k = \lg k_0 + 2Az_A z_B \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + CI, \quad (3.9)$$

де z_A і z_B – заряди реагуючих іонів, $C = C_A + C_B - C_{X^\#}$.

При невеликих іонних силах (менше ніж 0.01 моль/л), коли виконується граничний закон Дебая та Хюккеля, знаменник другого доданка у рівнянні (3.9) дорівнює одиниці, а внесок третього доданка незначний. Тому в цій області іонних концентрацій швидкість реакції визначається тільки зарядом частинок та іонною силою розчину

$$\lg k = \lg k_0 + 2Az_A z_B \sqrt{I}. \quad (3.10)$$

Рівняння (3.10) називають *рівнянням Бренстеда–Б'єррума*. Відповідно до цього рівняння, логарифм константи швидкості процесу повинен зростати лінійно з ростом величини \sqrt{I} для реакцій між іонами з однаковими зарядами. У випадку ж іонів із протилежними зарядами повинно спостерігатися аналогічне уповільнення реакції.

Якщо величина іонної сили розчину знаходиться в інтервалі від 0.1 до 0.01 моль/л, то внесок другого доданку у рівнянні (3.9) значно переважає внесок третього доданка, але його знаменник вже відрізняється від одиниці. Тому в цій області іонних сил швидкість реакції визначається рівнянням

$$\lg k = \lg k_0 + 2Az_A z_B \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad (3.11)$$

яке з урахуванням того, що значення добутку Ba приблизно дорівнює одиниці, може бути використано у вигляді

$$\lg k = \lg k_0 + 2Az_A z_B \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (3.12)$$

Незважаючи на те, що при виведенні рівняння (3.9) вважалося, що реакція відбувається між іонами, його можна застосовувати, якщо один з реагентів незаряджений. У цьому разі добуток $z_A z_B$ дорівнює нулю і при незначних концентраціях швидкість реакції не повинна залежати від наявності солі, тобто варто очікувати нульового сольового ефекту. Однак при великих концентраціях солей (більше ніж 1

моль/л), навіть якщо один з реагентів є незарядженою частинкою, спостерігається лінійна залежність логарифма константи швидкості від іонної сили. Це відбувається внаслідок росту величини останнього доданка у рівнянні (3.9), яке за цих умов має вигляд

$$\lg k = \lg k_0 + CI. \quad (3.13)$$

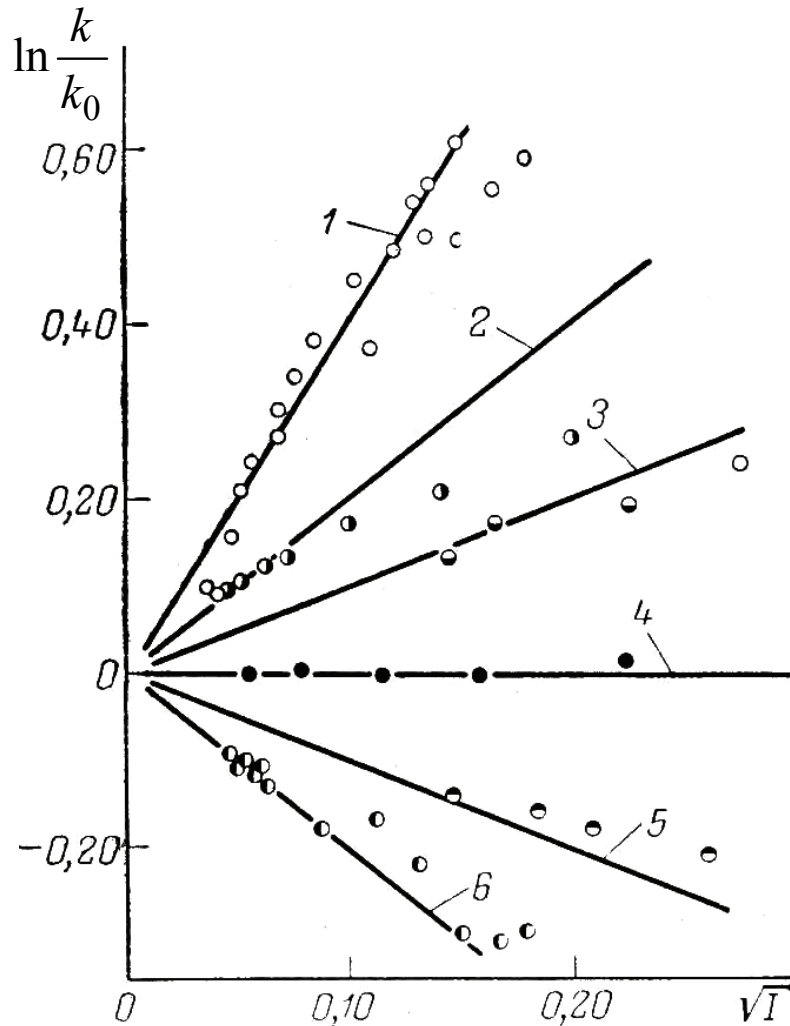
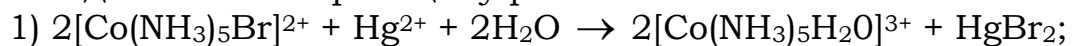
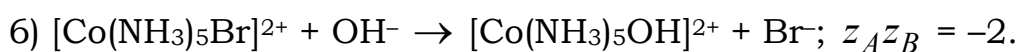
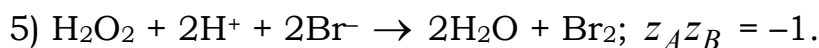
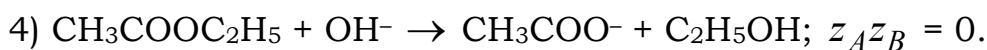
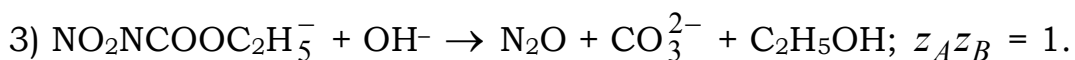
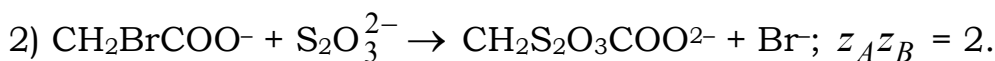


Рис. 2. Діаграма Лівінгстона, що ілюструє вплив іонної сили на швидкість іонних реакцій у розчині:



$z_A z_B = 4$.



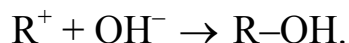
Підтвердженням справедливості рівняння Бренстеда–Б'єррума є діаграма Лівінгстона для реакцій між іонами різного заряду (рис. 2). Лінії на цьому рисунку побудовані відповідно до майже цілих значень тангенса кута нахилу, які знайдені за рівнянням (3.10) при різних значеннях z_A і z_B . Незважаючи на деяке відхилення експериментальних даних від теоретичної залежності, ця діаграма безперечно підтверджує правильність рівняння Бренстеда–Б'єррума.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2.

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ ВЗАЄМОДІЇ БАРВНИКА З ГІДРОКСИД ІОНОМ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СОЛЬОВОГО ЕФЕКТУ

Мета роботи: визначення константи швидкості реакції барвника кристалічного фіолетового або бриліантового зеленого з гідроксид іоном та дослідження залежності константи швидкості від іонної сили розчину.

Реакція взаємодії барвників кристалічного фіолетового або бриліантового зеленого з гідроксид іоном у воді перебігає відповідно до рівняння



Катіон барвників R^+ має інтенсивне забарвлення, у той час як карбінол $R-OH$ не поглинає у видимій області. Тому при перебігу реакції інтенсивність забарвлення розчину зменшується, що легко фіксується за допомогою фотоколориметра.

Доведено, що ця реакція є бімолекулярною. Відповідно до основного постулату хімічної кінетики, швидкість такої реакції визначається рівнянням

$$v = k \cdot c_{R^+} \cdot c_{OH^-}. \quad (3.14)$$

Якщо для проведення реакції приготувати розчин, у якому концентрація луку набагато перевищує концентрацію барвника, то зміною концентрації OH^- при реакції можна знехтувати. За цих умов реакція буде псевдомолекулярною. Тому для її швидкості можна записати

$$v = k' \cdot c_{R^+}, \quad (3.15)$$

де $k' = k \cdot c_{OH^-} = const$ – константа швидкості псевдомолекулярної реакції.

Відповідно до загальних уявлень хімічної кінетики, величина k' може бути розрахована за рівнянням

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{o,R^+}}{c_{R^+}}, \quad (3.16)$$

де c_{o,R^+} та c_{R^+} – концентрація барвника до початку реакції та у момент часу t , відповідно. Лінійна форма цього рівняння має вигляд

$$\ln \frac{c_{o,R^+}}{c_{R^+}} = k't. \quad (3.17)$$

Оскільки $A = \epsilon cl$, то $c_{R^+} = A_t / \epsilon l$ і $c_{o,R^+} = A_o / \epsilon l$, то

$$\ln \frac{A_o}{A_t} = k't, \quad (3.18)$$

$$\ln A_t = \ln A_o - k't, \quad (3.19)$$

де A_o і A_t – оптичне поглинання розчину у вихідний момент часу та у момент часу t . Останнє рівняння дозволяє знайти величину k' як тангенс кута нахилу залежності $\ln A_t$ від часу. Константа бімолекулярної реакції може бути розрахована за рівнянням

$$k = k' / c_{OH^-}. \quad (3.20)$$

Порядок виконання роботи

1) При роботі з кристалічним фіолетовим у мірній колбі готують розчин, у якому концентрація КФ становить $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а концентрація лугу – $2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При роботі з БЗ готують розчин з концентрацією барвника $4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л та концентрацією лугу $4.0 \cdot 10^{-3}$

моль/л. Для цього беруть попередньо приготовлені вихідні розчини барвників ($2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л для КФ та $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л для БЗ) та лугу (0.1 моль/л).

2) Наливають приготовлений розчин у кювету та розміщують її у концентраційному фотоколориметрі.

3) Вимірюють оптичне поглинання приготовленого розчину на довжині хвилі 590 нм доти, доки оптичне поглинання не зміниться на 0.2-0.3 одиниці.

4) Готують серію з 5 розчинів з таким же вмістом барвника і лугу, як у пункті 1), але з різною концентрацією хлориду натрію: $c_{\text{NaCl}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $1.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $3.2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Для цього використовують концентрований розчин NaCl (0.5 моль/л). Потім знімають залежність світлопоглинання цих розчинів від часу.

Порядок оформлення роботи та проведення розрахунків

1) Використовуючи експериментальні дані зі світлопоглинання, для кожного розчину будують графіки залежності $\ln A_t$ від часу.

2) Із графіків знаходять величини k' та розраховують значення k для кожного розчину.

3) Для кожного розчину розраховують іонну силу та будують графік залежності $\lg k$ від \sqrt{I} та, аналізуючи його, перевіряють відповідність експериментальних даних рівнянню Бренстеда–Б'єррума у вигляді

$$\lg k = \lg k_0 + 2Az_A z_B \sqrt{I} .$$

4) Для кожного розчину розраховують іонну силу та будують графік залежності $\lg k$ від величини $\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$ та, аналізуючи його, перевіряють відповідність експериментальних даних рівнянню Бренстеда–Б'єррума у формі рівняння

$$\lg k = \lg k_0 + 2Az_A z_B \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} .$$

5) Для графіків, побудованих у пунктах 3) та 4), визначають кутовий коефіцієнт прямої і порівнюють його з теоретичним значенням $2Az_A z_B$.

РОЗДІЛ 4.

ВПЛИВ РОЗЧИННИКА НА ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Швидкість хімічної реакції, що перебігає у рідкому середовищі, суттєво залежить від властивостей розчинника. Вивчення закономірностей впливу розчинників на реакції аліфатичного нуклеофільного заміщення дозволили Х'юзу та Інгольду сформулювати емпіричні правила, які на якісному рівні описують залежність швидкості реакції від властивостей середовища:

а) підвищення полярності розчинника приводить до росту швидкості реакцій, у яких активований комплекс має більшу густину заряду, ніж вихідна молекула (або молекули);

б) підвищення полярності розчинника приводить до зниження швидкості реакцій, у яких густина заряду активованого комплексу менше, ніж у вихідній молекулі (або молекулах);

в) зміна полярності розчинника практично не впливає на швидкість реакцій, у яких густина заряду вихідних речовин і активованого комплексу залишається постійною або незначно змінюється.

Інакше кажучи, заміна менш полярного розчинника на більш полярний приведе до підвищення або зниження швидкості реакції залежно від того, чи має активований комплекс більшу або меншу густину заряду порівняно з вихідними речовинами. Під «полярністю» розчинника тут розуміється його здатність до сольватації заряджених частинок, що знаходяться у розчині. Вважається, що сольватуюча здатність розчинника підвищується при збільшенні дипольного моменту його молекул (або діелектричної проникності).

Теоретичне обґрунтування правил Х'юза–Інгольда може бути зроблено за допомогою простої моделі сольватації, що враховує тільки електростатичні взаємодії між реагуючими іонами (або біполярними молекулами) і молекулами розчинника як у вихідному, так і в перехідному станах. Незважаючи на надзвичайно широке й успішне застосування цих правил, їм властиві певні обмеження й недоліки. Можна вважати, що всі виключення із правил Х'юза–Інгольда обумовлені сильними специфічними взаємодіями розчинника з розчиненими речовинами, наприклад, за рахунок утворення водневих або донорно-акцепторних зв'язків.

Найпростіший кількісний опис впливу розчинника на швидкість реакції може бути зроблений на основі теорії перехідного стану, згідно з якою реакція між іонами А и В перебігає через рівноважне утворення активованого комплексу X^\ddagger , який потім розпадається на продукти реакції



Швидкість утворення продуктів реакції v пропорційна до рівноважної концентрації активованого комплексу

$$v = k_1[X^\ddagger], \quad (4.2)$$

де k_1 – константа швидкості розпаду активованого комплексу на продукти реакції.

Константа рівноваги утворення активованого комплексу визначається активностями відповідних частинок

$$K = \frac{a_{X^\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} \cdot \frac{\gamma_{X^\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B}. \quad (4.3)$$

Якщо виразити концентрацію активованого комплексу з цього рівняння

$$[X^\ddagger] = K[A][B] \cdot \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}}, \quad (4.4)$$

і підставити отриманий вираз до рівняння (4.2), то для швидкості реакції маємо

$$v = k_1 K[A][B] \cdot \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}} = k[A][B]. \quad (4.5)$$

Таким чином, константа швидкості реакції, що спостерігається експериментально, залежить від коефіцієнтів активності реагентів і активованого комплексу

$$k = k_1 K \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}} = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}}, \quad (4.6)$$

де k – константа швидкості в реальному розчині, а k_0 – константа швидкості в стандартному розчиннику при даній температурі, коли коефіцієнти активності учасників реакції дорівнюють одиниці. Логарифмуючи вираження (4.6) маємо

$$\ln k = \ln k_0 + \ln \gamma_A + \ln \gamma_B - \ln \gamma_{X^\ddagger} \quad (4.7)$$

Якщо в якості стандартного стану вибрати стан іона у вакуумі, у якому діелектрична проникність дорівнює одиниці, то при зневазі неелектростатичними внесками в енергію сольватації коефіцієнт активності іона в розчині з нескінченно малою іонною силою буде визначатися рівнянням

$$\ln \gamma_i = \frac{z_i^2 e^2}{2ak_B T} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} - 1 \right), \quad (4.8)$$

де z_i – заряд іона (частинки), e – заряд електрона, $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл; ϵ_0 – діелектрична проникність вакууму, $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ Дж/(Кл²·м); ϵ – діелектрична проникність розчинника, a – радіус іона (частинки); k_B – константа Больцмана, $k_B = 1.380 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T – абсолютна температура.

Підставляючи рівняння (4.8) до рівняння (4.7), маємо

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{e^2}{2k_B T} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} - 1 \right) \left(\frac{z_A^2}{r_A} + \frac{z_B^2}{r_B} - \frac{(z_A + z_B)^2}{r_{X^\ddagger}} \right), \quad (4.9)$$

де z_A й z_B – заряди реагуючих частинок, r_A , r_B , r_{X^\ddagger} – радіуси реагуючих частинок та активованого комплексу.

Рівняння (4.9) відоме як рівняння Лейдлера–Ейринга. Відповідно до нього, повинна спостерігатися лінійна залежність константи швидкості реакції від величини зворотної діелектричної проникності розчинника. Якщо припустити, що радіуси реагуючих частинок і активованого комплексу приблизно однакові, тобто прийняти, що

$$r_A \approx r_B \approx r_{X^\ddagger} = R^\ddagger, \quad (4.10)$$

то рівняння (4.9) можна перетворити до виду, відомого як рівняння Скетчарда

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{z_A z_B e^2}{k_B T R^\ddagger} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0 \epsilon} - 1 \right). \quad (4.11)$$

Величину R^\ddagger у рівнянні (4.11) називають *радіусом реакції* або *радіусом активованого комплексу*. Рівняння (4.11) дає можливість передбачати знак похідної

$$\frac{\partial \ln k}{\partial(1/\epsilon)} = - \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T R^\ddagger}, \quad (4.12)$$

а на підставі величини похідної – розраховувати значення R^\ddagger . Підставляючи значення універсальних констант до рівняння (4.12), маємо

$$\frac{\partial \ln k}{\partial(1/\epsilon)} = - \frac{z_A z_B \cdot 1.672 \cdot 10^{-5}}{T R^\ddagger}, \quad (4.13)$$

що для температури 25 °C дає

$$\frac{\partial \ln k}{\partial(1/\epsilon)} = - \frac{z_A z_B \cdot 5.611 \cdot 10^{-8}}{R^\ddagger}. \quad (4.14)$$

Очевидно, якщо в реакцію вступають іони з однаковим знаком заряду, то логарифм константи її швидкості буде лінійно знижуватися з ростом величини $1/\epsilon$ розчинника, якщо ж заряди реагуючих іонів мають різні знаки, то в цьому випадку повинне спостерігатися лінійне збільшення $\ln k$ з ростом $1/\epsilon$. Інакше кажучи, зниження діелектричної проникності розчинника прискорює реакції, що перебігають між протилежно зарядженими іонами, і сповільнює реакції за участю однаково заряджених частинок. Враховуючи, що діелектрична проникність може використовуватися як характеристика полярності розчинника, рівняння (4.9), (4.11) і (4.12), фактично, є математичним виразом правил Х'юза–Інгольда. Експериментальні дані, отримані для реакцій, у яких заміна розчинника не змінює механізму реакції, перебувають у гарній відповідності з цими рівняннями.

Обмеження в застосуванні рівнянь (4.9), (4.11) і (4.12) такі ж як і для правил Х'юза–Інгольда – наявність сильних специфічних взаємодій розчинника та реагуючих частинок. Також слід зазначити, якщо для дослідження використовуються змішані розчинники, то залежність $\ln k$ від $1/\epsilon$ може відхилитися від лінійності внаслідок вибірко-

вої сольватації реагентів або активованого комплексу одним з компонентів розчинника.

При виведенні рівняння (4.9) не враховувався вплив іонної сили розчину на швидкість реакції. Тому для побудови залежностей $\ln k$ від $1/\varepsilon$ бажано використовувати дані по константах швидкості, оскільки екстрапольовані на нульове значення іонної сили, або такі, що відповідають одному значенню I розчину.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3.

ВПЛИВ РОЗЧИННИКА НА КОНСТАНТУ ШВИДКОСТІ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Мета роботи: визначити константу швидкості реакції барвника з гідроксид іоном у воді та водно-органічних сумішах, дослідити залежність константи швидкості від діелектричної проникності розчинника.

Порядок виконання роботи

1) Вибирають барвник для проведення реакції – КФ, БЗ або БФС – за вказівкою викладача.

2) У мірній колбі на 25 мл готують водний досліджуваний розчин, у якому концентрація барвника близька до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а концентрація лугу значно її перевищує. Для проведення експерименту рекомендовані такі концентрації:

– для КФ $c_{o,R^+} \approx 1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c_{o,NaOH} \approx 7.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

– для БЗ $c_{o,R^+} \approx 4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c_{o,NaOH} \approx 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

– для БФС $c_{o,R^{2-}} \approx 1.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c_{o,NaOH} \approx 5.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Для цього беруть раніше приготовлені вихідні водянні розчини барвників і лугу.

3) Наливають приготовлений розчин у кювету з товщиною поглинаючого шару 1 см і поміщають її в концентраційний фотоколориметр (КФК).

4) Вимірюють оптичне поглинання приготовленого розчину на довжині хвилі 590 нм доти, поки зміни оптичного поглинання не складуть 0.2-0.4 одиниці для КФ і МЗ, і не менш 0.05 одиниць для БФС.

5) Готують розчин, з таким же вмістом барвника й луку, як у пункті 2), але з добавкою неводного компонента – органічного розчинника (етанолу, ізобутанолу, ацетону або ацетонітрилу – за вказівкою викладача) – певну кількість якого вносять у колбу за допомогою піпетки. Знімають залежність оптичного поглинання отриманого розчину в часі. Потім готують ще декілька розчинів із різним вмістом органічного розчинника (вказує викладач) і одержують для них залежність оптичного поглинання від часу.

Порядок оформлення роботи та проведення розрахунків

1) Для кожного дослідженого розчину будують графіки залежності $\ln A_t$ від часу. По графіках знаходять величини k' та розраховують значення k .

2) Розраховують вміст органічного розчинника в досліджених розчинах і, використовуючи дані таблиць, визначають діелектричну проникність цих сумішей.

3) Будують графік залежності $\ln k$ від величини $1/\varepsilon$ змішаного розчинника та використовують його для визначення величини похідної $\partial \ln k / \partial (1/\varepsilon)$.

4) Використовуючи значення похідної $\partial \ln k / \partial (1/\varepsilon)$, розраховують радіус активованого комплексу досліджуваної реакції R^\ddagger .

Таблиця 1. Залежність діелектричної проникності розчинника від його складу в системі вода–ізопропанол при $T = 298 \text{ K}$.

Мольна частка $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Об'ємна частка $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	ε
0.00	0.00	78.36
0.10	0.32	59.3
0.30	0.65	36.0
0.50	0.81	25.2
0.70	0.91	20.8
1.00	1.00	18.0

Таблиця 2. Залежність діелектричної проникності розчинника від його складу в системі вода–етанол при $T = 298\text{ K}$.

Мольна частка $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Об'ємна частка $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	ϵ
0.00	0.00	78.36
0.10	0.31	65.94
0.20	0.51	55.88
0.30	0.64	47.86
0.40	0.73	41.59
0.50	0.80	36.78
0.60	0.86	33.14
0.70	0.91	30.36
0.80	0.94	28.15
0.90	0.97	26.23
1.00	1.00	24.55

Таблиця 3. Залежність діелектричної проникності розчинника від його складу в системі вода–ацетон при $T = 298\text{ K}$.

Мольна частка $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Об'ємна частка $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	ϵ
0.0	0.00	78.36
0.1	0,31	78.15
0.2	0,51	52.78
0.3	0,64	44.36
0.4	0,73	38.17
0.5	0,80	33.74
0.6	0,86	30.62
0.7	0,91	28.33
0.8	0,94	26.42
0.9	0,97	24.42
1.0	1.00	21.87

Таблиця 4. Залежність діелектричної проникності розчинника від його складу в системі вода–ацетонітрил при $T = 298 \text{ K}$.

Масова частка CH_3CN	Об'ємна частка CH_3CN	ε
0.00	0.00	78.36
0.20	0.24	70.69
0.40	0.46	60.34
0.60	0.66	50.94
0.80	0.84	43.03
1.00	1.00	35.87

РОЗДІЛ 5.

МІЦЕЛЯРНІ ЕФЕКТИ У КІНЕТИЦІ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Міцели – це динамічні агрегати, які утворюються приблизно з 20-100 іонів або молекул поверхнево-активних речовин (ПАР). Вважається, що в розведених розчинах їх форма подібна до сферичної з полярними групами на поверхні й гідрофобними вуглеводневими ланцюжками в центрі. Іонні «головні» групи дифільних поверхнево-активних іонів та частина протиіонів утворюють компактний шар Штерна, в якому нейтралізується приблизно 70 % заряду міцели. Концентрація іонів у шарі Штерна складає 3-7 моль/л. Інші протиіони утворюють дифузійний шар. При збільшенні концентрації ПАР та підвищенні іонної сили розчину сферичні міцели переходять до утворення палочкоподібних та пластивчастих міцел.

Міцелярна поверхня не є однорідною. Є експериментальні дані, що вказують на те, що частина вуглеводневих ланцюжків звернена до розчинника, або принаймні періодично вступає з ним у контакт. Також міцели постійно обмінюються поверхнево-активними іонами або молекулами ПАР з розчином; середній час знаходження цих частинок у складі міцели складає декілька мілісекунд. У цілому можна вважати, що міцелярна поверхня являє собою полярне середовище, що відрізняється за властивостями від самої води. Значення ефективної діелектричної проникності середовища біля міцелярної поверхні становить приблизно 30-40. Міцели містять значну кількість води. Причому, вода перебуває не тільки в поверхневому шарі міцели, але й у її гідрофобному ядрі; концентрація води зменшується від поверхні вглиб міцели. Гідрофобне ядро міцели за своїми властивостями близьке до рідкого вуглеводню, хоча й має трохи більшу впорядкованість. Це приводить до того, що мікрров'язкість у ядрі міцели значно вище, ніж у вуглеводнів.

Місце розташування й орієнтація солубілізованих молекул у міцелі відіграє значну роль у міцелярних ефектах. Розчинена речовина може розташовуватися у міцелі різним способом: повністю перейти усередину гідрофобного ядра міцели або проникнути на ту або іншу глибину до поверхневого шару, адсорбуватися на міцелярній поверхні або, що найбільше ймовірно для молекул, які містять полярні групи, орієнтуватися таким чином, що полярна частина молекули розташо-

вується в поверхневому шарі, а неполярна – спрямована всередину міцели. Загалом, характер розташування солубілізованих молекул різної структури можна представити так: аліфатичні молекули або бічні аліфатичні ланцюги молекул занурені до гідрофобного ядра міцели, в той час як ароматичні молекули або частини молекул, імовірно (але не завжди), розташовуються в поверхневому шарі катіонної, але в гідрофобному ядрі аніонної та неіонної міцели. Молекули з полярними групами – спирти, феноли, кислоти, аміни і т. д. – орієнтуються в поверхневому шарі міцели так, що їх полярні групи розташовуються на поверхні, а неполярні частини занурені до ядра міцели. Зв'язування з міцелами обумовлене гідрофобними й електростатичними взаємодіями.

Розглядаючи фізико-хімічну природу тих факторів, що визначають зміну швидкості реакцій у присутності міцел ПАР, можна розділити їх на два типи: 1) зміна реакційної здатності реагентів при переносі їх з води до міцелярної фази, і 2) у випадку реакції другого та більш високих порядків, концентрування реагентів у міцелярній фазі або на межі розділу фаз.

При розгляді кінетики міцелярних реакцій найчастіше міцелу розглядають як частинку псевдофази, яка зв'язує реагентом S, може змінювати його реакційну здатність як у мономолекулярній реакції, так і при взаємодії його з іншою, розчиненою у воді речовиною.

Проста псевдофазна модель впливу міцел ПАР на швидкість реакцій

Найпростішою кінетичною схемою, що дозволяє кількісно описувати реакції, що пербігають у присутності міцел ПАР, є проста псевдофазна модель (Menger's phase-separation model), яка представлена на схемі I.



Схема I.

На схемі I D – поверхнево-активний іон (молекула), n – число агрегації ПАР, M – міцела; S – реагент (субстрат), k_w та k_m – константи швидкості перетворення реагенту в продукти реакції у воді та у міцелах; K_{ass} – константа асоціації субстрату з міцелою, яка визначається виразом

$$K_{ass} = \frac{[SM]}{[S][M]}, \quad (5.1)$$

де $[S]$, $[M]$ та $[SM]$ – рівноважні концентрації субстрату, міцел та солубілізованого субстрату, відповідно.

Загальна концентрація міцел у розчині може бути розрахована, виходячи з загальної концентрації ПАР у розчині ($[D]_{total}$), за рівнянням

$$[M]_{total} = ([D]_{total} - \text{ККМ}) / n, \quad (5.2)$$

де ККМ – критична концентрація міцелоутворення.

Додаткові припущення у кінетичній схемі Менгера такі:

- 1) субстрат не реагує з мономерами ПАР;
- 2) субстрат не впливає на процес міцелоутворення та не змінює значення ККМ;
- 3) субстрат зв'язується з міцелами у співвідношенні 1:1.

Ефективна константа швидкості реакції (k_{obs}), що визначається експериментально, дорівнює відношенню швидкості утворення продукту до загальної концентрації реагенту у розчині ($[S]_{total}$),

$$v = \frac{d[\text{Product}]}{dt} = k_{obs} [S]_{total}, \quad (5.3)$$

де $[S]_{total} = [S] + [SM]$.

У загальному випадку значення k_{obs} залежить від концентрації міцел ПАР. Це можна пояснити так. Якщо реакція перебігає у воді та у міцелярній псевдофазі, то її швидкості дорівнюють:

$$v_w = k_w [S] \text{ – у воді,}$$

$$v_m = k_m [SM] \text{ – у міцелах.}$$

Загальна швидкість утворення продукту реакції визначається сумою цих двох величин

$$v = v_w + v_m = k_w[S] + k_m[SM]. \quad (5.4)$$

Поєднуючи рівняння (5.3) та (5.4) маємо

$$k_{obs} = \frac{k_w[S] + k_m[SM]}{[S] + [SM]}. \quad (5.5)$$

Виражаючи $[SM]$ з рівняння (5.1) та підставляючи його до (5.5), отримуємо:

$$k_{obs} = \frac{k_w[S] + k_m K_{ass}[S][M]}{[S] + K_{ass}[S][M]}, \quad (5.6)$$

звідки випливає, що

$$k_{obs} = \frac{k_w + k_m K_{ass}[M]}{1 + K_{ass}[M]}. \quad (5.7)$$

Рівняння (5.7) містить два невідомі параметра – k_m та K_{ass} , для розрахунку яких використовують лінеаризоване рівняння

$$\frac{1}{k_{obs} - k_w} = \frac{1}{k_m - k_w} + \frac{1}{(k_m - k_w)K_{ass}[M]}. \quad (5.8)$$

Останнє рівняння формально подібне до рівняння Лайнвівера та Берка, що використовується при описанні швидкості реакцій у присутності ферментів.

Відповідно до рівняння (5.7) значення k_{obs} монотонно знижуються або збільшуються зі зростанням загальної концентрації міцел у розчині, виходячи на плато при повному зв'язуванні субстрату з міцелами.

Схема Менгера добре узгоджується з експериментальними кінетичними даними для деяких реакцій гідролізу у присутності міцеліонних ПАР.

Модель міцелярного каталізу Пішкевича

Інша проста модель, що дозволяє кількісно описувати залежність константи швидкості реакції від концентрації ПАР, була запропонована Д. Пішкевичем у 1976 р. На схемі II представлені стадії перебігу бімолекулярної реакції у розчині в присутності поверхнево-активної речовини.

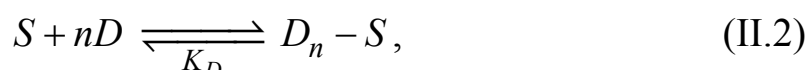
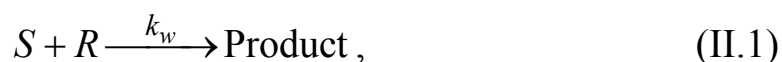


Схема II.

Відповідно до схеми II, кінетичний механізм взаємодії субстрату (S) з реагентом (R) у розчині в присутності поверхнево-активної речовини (D) включає 3 стадії. Стадія (II.1) відповідає взаємодії S та R у воді, k_w – константа швидкості другого порядку для цього процесу. Стадія (II.2) відповідає рівноважному зв'язуванню субстрату з декількома мономерами ПАР (n) з утворенням «каталітичної міцели» ($D_n - S$), K_D – константа дисоціації каталітичної міцели. Рівняння (II.3) відповідає взаємодії зв'язаного «каталітичною міцелю» субстрату з реагентом з утворенням того ж самого продукту, k_m – константа швидкості другого порядку, що відповідає цьому процесу. Таким чином, передбачається, що реагент R знаходиться тільки у розчині, а субстрат розподіляється між водою та міцелярною псевдофазою. Швидкість утворення продукту реакції буде визначатися рівнянням

$$v = \frac{d[\text{Product}]}{dt} = k_w[R][S] + k_m[R][SM] = k_{obs}[R][S]_{total}, \quad (5.9)$$

де k_{obs} – ефективна константа швидкості 2-го порядку, $[S]_{total}$ – загальна концентрація субстрату в розчині. Скорочуючи у рівнянні (5.9) на $[R]$, підставляючи до нього

$$[D_n - S] = [S][D]^n / K_D$$

та преутворюючи, маємо

$$k_{obs} = \frac{k_m[D]^n + k_w K_D}{K_D + [D]^n} \quad (5.10)$$

Для розрахунку величин k_m , n та K_D за рівнянням (5.10) необхідне використання нелінійного методу найменших квадратів. Іноді з цією метою використовують лінеаризоване рівняння

$$\lg \left(\frac{k_{obs} - k_w}{k_m - k_{obs}} \right) = n \lg[D] - \lg K_D, \quad (5.11)$$

але для цього необхідна попередня оцінка величини k_m .

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4.

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА КОНСТАНТУ ШВИДКОСТІ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Мета роботи: дослідити вплив поверхнево-активних сполук різного типу на константу швидкості реакції барвника з гідроксид іоном, визначити параметри кінетичної схеми Пішкевича.

Порядок виконання роботи

Для проведення роботи використовуються такі поверхнево-активні речовини: цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ, катіонна ПАР), додецилсульфат натрію (ДСН, аніонна ПАР) та Тритон Х-100 (ТХ-100, неіонна ПАР) або Бридж 35 (неіонна ПАР). Хімічні формули цих ПАР та їх критичні концентрації міцелоутворення (ККМ) наведені в таблиці.

ПАР	Формула	М, г/моль	ККМ, моль/л
ЦТАБ	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	364.53	$9 \cdot 10^{-4}$
ДСН	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	288.37	$8.3 \cdot 10^{-3}$
ТХ-100	$R-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)_nH$, де R – це $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-$, $n \approx 9.5$	625	$2.3 \cdot 10^{-4}$
Бридж 35	$C_{12}H_{25}-O-(CH_2-CH_2-O)_nH$, $n \approx 23$	1198	$9.1 \cdot 10^{-5}$

Робота може бути виконана у двох варіантах.

Варіант 1.

Якісна оцінка впливу поверхнево-активних речовин різного типу на швидкість реакції кристалічного фіолетового з гідроксид іоном

1) Для проведення цього дослідження використовують робочі розчини, в яких концентрація КФ становить $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а концентрація луку – $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Усі розчини готують у мірній колбі на 25 мл.

2) Готують робочий розчин барвника та луку у воді без додавання ПАР. Наливають його у кювету з товщиною поглинаючого шару 1 см та поміщають її у кюветотримач фотоколориметра або спектрофотометра. Вимірюють оптичне поглинання приготовленого розчину на довжині хвилі 590 нм доти, поки зміна оптичного поглинання не буде складати 0.2-0.4 одиниці.

3) Дослідження впливу неіонної ПАР. Готують два робочі розчини із вказаними концентраціями барвника і луку, до яких додають ТХ-100 або Бридж 35. Концентрації ПАР у цих робочих розчинах становлять $2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л та $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Визначають залежність оптичного поглинання цих розчинів у часі.

4) Дослідження впливу катіонної ПАР ЦТАБ. Готують два робочі розчини з вказаними концентраціями барвника і луку, та концентрацією ЦТАБ $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л та $3.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Визначають залежність оптичного поглинання цих розчинів у часі.

5) Дослідження впливу аніонної ПАР ДСН. Готують два робочі розчини з вказаними концентраціями барвника і луку, а також концентрацією ДСН $2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л та $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Визначають залежність оптичного поглинання цих розчинів у часі.

Для приготування розчинів, що містять ПАР, використовують вихідні розчини з концентрацією: $c(\text{ЦТАБ}) = 0.005$ моль/л, $c(\text{ДСН}) = 0.05$ моль/л, $c(\text{ТХ-100}) = 0.005$ моль/л, $c(\text{Бридж 35}) = 0.005$ моль/л. При приготуванні певну кількість вихідного розчину вносять у колбу за допомогою піпетки.

Варіант 2.

Кількісна оцінка впливу аніонної поверхнево-активної речовини на швидкість реакції бриліантового зеленого з гідроксид іоном, розрахунок параметрів моделі Пішкевича

1) Для проведення цього дослідження використовують робочі розчини, в яких концентрація БЗ становить $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а концентрація луку – $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Усі розчини готують у мірній колбі на 25 мл.

2) Готують робочий розчин барвника та лугу у воді без додавання ПАР. Наливають його у кювету з товщиною поглинаючого шару 1 см та поміщають її у кюветотримач фотоколориметра або спектрофотометра. Вимірюють оптичне поглинання приготовленого розчину на довжині хвилі 590 нм доти, поки зміна оптичного поглинання не буде складати 0.2-0.4 одиниці.

3) Готують серію розчинів, з таким же вмістом барвника й лугу, як у пункті 1), але з додаванням ДСН, так щоб концентрація ПАР у робочих розчинах становила: $1.0 \cdot 10^{-4}$, $3.0 \cdot 10^{-4}$, $6.0 \cdot 10^{-4}$, $9.0 \cdot 10^{-4}$, $2.0 \cdot 10^{-3}$, $4.0 \cdot 10^{-3}$, $8.0 \cdot 10^{-3}$, $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Для цього певну кількість вихідного розчину ДСН з $c = 0.05$ моль/л вносять у колбу за допомогою піпетки. Знімають залежність оптичного поглинання всіх розчинів у часі.

Порядок оформлення роботи та проведення розрахунків

1) Для кожного дослідженого розчину будують графіки залежності $\ln A_t$ від часу. По графіках знаходять величини k' та розраховують значення k .

2) При виконанні першого варіанта роботи будують графік, на який наносять усі константи швидкості, що були отримані експериментально. Аналізуючи графік, роблять висновок про залежність константи швидкості реакції від знаку заряду поверхні міцел ПАР.

3) При виконанні другого варіанта роботи необхідно розрахувати параметри моделі Пішкевича k_m , n та K_D . Як наближене значення k_m використовують величину константи швидкості, що знайдена для розчину з максимальною концентрацією ДСН. Потім будують графік залежності величини $\lg((k_{obs} - k_w) / (k_m - k_{obs}))$ від $\lg[D]$, де $[D]$ – концентрація ДСН у розчині. Відповідно до рівняння (5.11) цей графік являє собою пряму лінію. Величина n дорівнює кутовому коефіцієнту прямої, а відрізок, що пряма відсікає на вісі ординат, дорівнює $-\lg K_D$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wright M. R. An introduction to chemical kinetics / M. R. Wright. – John Wiley & Sons, 2004. – 441 p.
2. Chemical kinetics. The study of reaction rates in solutions / K. A. Connors. – VCH Publishers, 1990. – 480 p.
3. Khan M. N. Micellar catalysis / M. N. Khan. – CRC Press, 2007. – 482 p.
4. Reichardt Chr. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry / Chr. Reichardt, T. Welton. 4-th ed. – WILEY-VCH, 2011. – 692 p.
5. Лупи А. Солевые эффекты в органической и металло-органической химии / А. Лупи, Б. Чубар. – М.: Мир, 1991. – 376 с.
6. Энтелис С. Г. Кинетика реакции в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды / С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер. – М.: Химия, 1973. – 416 с.
7. Эйринг Г. Основы химической кинетики / Г. Эйринг, С. Г. Лин, С. М. Лин. – М.: Мир, 1983. – 528 с.
8. Лейдлер К. Кинетика органических реакций / К. Лейдлер. – М.: Мир, 1966. – 349 с.
9. Мелвин-Хьюз Е. А. Равновесие и кинетика реакций в растворах / Е. А. Мелвин-Хьюз. – М.: Химия, 1975. – 472 с.
10. Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций / Э. Амис. – М.: Мир, 1968. – 328 с.
11. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхардт/ – М.: Мир, 1991. – 783 с.
12. Corsaro G. A colorimetric chemical kinetics experiment / G. Corsaro // J. Chem. Educ. – 1964. – Vol.41, No.1. – P.48-50.
13. Corsaro G. Kinetic experiments on collision frequency and micelle effect on reaction rates / G. Corsaro // J. Chem. Educ. – 1973. – Vol.50, No.8. – P.575-576.
14. Winans R. Fading of bromophenol blue / R. Winans, Ch. A. Brown // J. Chem. Educ. – 1975. – Vol.52, No.8. – P.526-527.
15. Corsaro G. Salt and solvent effects on reaction mechanism / G. Corsaro // J. Chem. Educ. – 1977. – Vol.54, No.8. – P.483-484.
16. Nicholson L. Kinetics of the fading of phenolphthalein in alkaline solution / L. Nicholson // J. Chem. Educ. – 1989. – Vol.66, No.9. – P.725-726.
17. Marzzacco Ch. J. The effect of SDS micelle on the rate of a reaction / Ch. J. Marzzacco // J. Chem. Educ. – 1992. – Vol.69, No.12. – P.1024-1025.
18. Dakkouri M. Effect of dielectric constant and ionic strength on the fading of N,N-dimethylaminophenolphthalein in alkaline medium / M. Dakkouri, W. Bodenmuller // J. Chem. Educ. – 1997. – Vol.74, No.5. – P.556-559.

Навчальне видання

Єльцов Сергій Віталійович
Рощина Катерина Володимірівна

**Кінетика реакцій у розчинах:
методичні рекомендації до
лабораторних робіт з курсу
«Нерівноважна термодинаміка
та кінетика реакцій у розчинах»**

Коректор: *І. Ю. Агаркова*

Верстка: *С. В. Єльцов*

Макет обкладинки: *І. М. Дончик*

Формат 60x84/16.

Умов.-друк. арк. . Наклад 100 прим. Зам. №

Видавець і виготовлювач

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
61022, Харків, пл. Свободи, 4.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №3367 від 13.01.09

Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна

Тел. 705-24-32