

**ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ И КИНЕТИКЕ
с видеоприложением**

(Электронная версия разработанного учебника)

Под общей редакцией
В. А. Рогова и В. Н. Пармона

2016

ББК Г5я73-1
УДК 544(075)
П 691

Рогов В. А., Антонов А. А., Арзуманов С. С., Грекова А. Д.,
Зеленина Л. Н., Коваленко Г. А., Лузгин М. В., Лысова А. А.,
Мельгунов М. С., Нецкина О. В., Пармон В. Н., Пархомчук Е. В.,
Рудаков Е. С., Савинов Е. Н., Степанов А. Г., Талзи Е. П.,
Тормышев В. М.

Предисловие

В 2010–2014 гг издательским центром «Академия» был издан в трёх томах «Практикум по физической химии» под редакцией Е. П. Агеева, В. В. Лунина и М. Я. Мельникова, в котором, наряду с рекомендациями по выполнению практических работ, подробно представлены используемые в современном естествознании физические методы исследования свойств молекулярных систем и физико-химических процессов и изложены основы химической термодинамики и кинетики. С учётом доступности этого издания, в нашем пособии относительно большее внимание уделено описанию самого процесса выполнения лабораторных работ.

Настоящее пособие подготовлено на основе многолетнего опыта проведения практических работ по химической термодинамике и кинетике на кафедре физической химии факультета естественных наук Новосибирского государственного университета. Темы предлагаемых лабораторных работ соответствуют учебным планам этих курсов.

В первой половине пособия (главы 1–8) кратко описаны основные методы исследования, используемые в практикуме (термический анализ, калориметрия, газовая хроматография, кондуктометрия, потенциометрия, УФ- и ИК-спектроскопия и др.), а также приведены указания по выполнению лабораторных работ по химической термодинамике, которые сгруппированы по применяемым в них методам. При изложении основ физических методов исследования основное внимание уделялось материалам, непосредственно нужным для выполнения предлагаемых лабораторных работ, а также особенностям методик вызывающим у студентов затруднения. Во вводной части даны определения основных понятий химической термодинамики, и выводы некоторых формул и уравнений.

В главах 9–16 приведены описания лабораторных работ по химической кинетике. Им предпосланы выдержки из соответствующих разделов курса химической кинетики.

Глава 17 посвящена применению спектроскопии ЯМР к задачам физической химии.

Кроме текстового описания более чем сорока лабораторных работ, в состав практикума входит комплект видеофильмов, записанных студентами и преподавателями НГУ при выполнении

этих работ в лаборатории физической химии. Видеоматериалы доступны на сайте НГУ по ссылке <http://lib.nsu.ru:8081/xmlui/handle/nsu/9092>. Показано обращение с имеющимся оборудованием, ход выполнения лабораторных работ, способы сохранения и обработки полученных данных. Для облегчения соотнесения печатных и видеоматериалов в названиях работ сохранены их шифры (Ф-1, Я-6 и т. п.).

Использование обучающих видеофильмов в учебном процессе привело к существенному улучшению качества усвоения студентами изучаемого материала, поскольку в разы сократилось время затрачиваемое студентами на знакомство с приборной базой и программным обеспечением. В результате появилась возможность основное внимание уделять сути выполняемой работы.

Большой вклад в развитие практикума и создание видеофильмов к лабораторным работам внесли, кроме авторов этого издания, преподаватели и сотрудники НГУ: Афинеевская Т. В., Бутенко Ю. В., Волкова О. С., Дубовицкая В. П., Дребущак В. А., Зудин В. Н., Иванченко В. А., Исмагилов З. Р., Калинин П. Н., Кириллова Л. Н., Козлов Д. В., Козлова Е. А., Коновалов В. В., Кузнецова Л. Л., Кузнецов Ф. А., Ложкина Н. В., Михайлов В. А., Максимчук Н. В., Минюкова Т. П., Музыкантов В. С., Плюснин В. Ф., Райцимринг А. М., Садыков В. А., Селицкая Н. Д., Селищев Д. С., Смирнов М. Ю., Сошников И. Е., Трухан С. Н., Филоненко Г. А., Халимская Л. М., Хасин А. А., Шаронов В. Е., Шубин А. А., а также студенты НГУ: Аладинская В. И, Алексеева А. Н., Апарцин А. К., Васиховская В. А., Давлетгильдеева А. Т., Дерипалова А. Ю., Ендуткин А. В., Епанчинцева А. В., Захаров Б. А., Зверева Д. П., Колесова М. Е., Коскин И. П., Крашенинина О. А., Лукина М. В., Муратов В. В., Нагорникова С. И., Назимов А. В., Озерова А. М., Резепова О. Д., Сапрыгина Н. Н., Сапченко С. А., Скобелев И. Ю., Соломина С. А., Столярова Е. А., Сухих Т. С., Усатенко Д. О., Харитонов М. О., Харламова В. Ю., Хомиченко Н. Н., Хохлова М. О., Чубаров А. С., Шаверина А. В., Шевелёв Г. Ю., Шлотгауэр А. А., Шумилова Т. А.

Данное издание, вместе с входящими его состав видеоматериалами, доступными через Интернет, предназначено для студентов химических факультетов университетов, изучающих физическую химию.

В. Н. Пармон, В. А. Рогов

ЧАСТЬ I. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Основные понятия и соотношения химической термодинамики

Ниже приводятся лишь некоторые понятия и соотношения классической химической термодинамики. Для более полного понимания этой науки, безусловно, требуется освоение учебников, излагающих полные курсы химической термодинамики.

Фаза – часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся в отсутствие внешних полей одинаковыми физическими и химическими свойствами во всех своих точках. При не слишком высоких давлениях, когда газы полностью смешиваются друг с другом, в системе может быть только одна газовая фаза, но несколько твёрдых и жидких фаз.

Компонент – индивидуальное химическое вещество, которое может быть выделено в чистом виде.

Число независимых химических компонентов – наименьшее число индивидуальных химических веществ, необходимое и достаточное для образования всех фаз данной системы.

Вариантность системы (N_F) – число независимых термодинамических переменных, которые можно независимо изменять, сохраняя фазовый состав (число фаз) системы.

Правило фаз Гиббса даёт связь между вариантностью системы, числом независимых химических компонентов (K') и числом фаз (Φ):

$$N_F = K' - \Phi + 2.$$

Температура (T) с точки зрения молекулярно-кинетической теории соответствует средней кинетической энергии молекул, приходящейся на одну поступательную степень свободы. Если в сосуде объёмом V содержащем n молей идеального газа, находящегося в тепловом равновесии с исследуемой системой, установилось давление P , то температуру можно вычислить, используя уравнение состояния идеального газа

$$T = \frac{P \cdot V}{n \cdot R}.$$

Внутренняя энергия (U) – совокупность всех видов энергии, заключённой в системе, кроме кинетической и потенциальной энергии системы как единого целого. Например, внутренняя

энергия газа – это совокупность энергии поступательного, вращательного и колебательного движения составляющих его молекул и энергии межмолекулярного взаимодействия. В зависимости от объекта исследования и решаемой задачи в рассмотрение можно включать или не включать другие виды энергии: энергию поверхностного натяжения, электронную энергию и т. д. Внутренняя энергия является функцией состояния, её изменение в круговом циклическом процессе равно нулю.

Теплота и работа – формы передачи энергии между различными телами или системами. Нельзя говорить о количестве работы или количестве теплоты, заключённой в системе. Количество совершённой работы или переданной теплоты зависит от пути процесса.

Работа (W) – упорядоченная макроскопическая форма передачи энергии. Работа считается положительной, если она совершается самой обсуждаемой системой. Работу можно вычислить, например, как произведение силы на путь ($W = F \cdot s$), как произведение давления на изменение объёма ($W = P \cdot \Delta V$) или как произведение электрического заряда на разность потенциалов ($W = q \cdot E$).

Теплота (Q) – неупорядоченная микрофизическая форма передачи энергии, которая без преобразования может быть использована только на увеличение внутренней энергии тела. Теплота считается положительной, если она передаётся обсуждаемой системе. Количество переданной теплоты целесообразно измерять при постоянном объёме системы или при постоянном давлении. В статистической физике определение понятия теплота даётся после введения понятия энтропия, в классической термодинамике поступают обратным образом.

Фундаментальные уравнения

Термодинамика базируется на важнейшем физическом постулате – законе сохранения энергии. В приложении к классической термодинамике этот закон формулируется как соотношение между теплотой, которой обменивается система с окружающей средой, изменением её внутренней энергии и совершаемой работой

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (1)$$

Это первое начало термодинамики, записанное в дифференциальном виде.

Во многих случаях можно считать, что работа δW совершается лишь при изменении объёма системы, к которой приложено внешнее давление P . При этом $\delta W = PdV$. Значок δ перед Q и W означает, что теплота, как и работа, не является, вообще говоря, функцией состояния, а бесконечно малое приращение δQ не является полным дифференциалом. При протекании обратимого процесса отношение δQ к температуре T является полным дифференциалом некоторой величины, которая является функцией состояния и которую обозначают символом S и называют *энтропией*. Таким образом, соотношение (1) можно записать в виде

$$TdS = dU + PdV,$$

или

$$dU = TdS - PdV.$$

Это первое из четырёх фундаментальных уравнений классической термодинамики. Остальные три уравнения можно получить, вычитая или прибавляя к обеим частям последнего равенства полные дифференциалы $d(TS)$ и $d(PV)$.

$$dH = TdS + VdP,$$

$$dF = -SdT - PdV,$$

$$dG = -SdT + VdP.$$

Здесь $H = (U + PV)$ – энтальпия; $F = (U - TS)$ – термодинамический потенциал Гельмгольца (ранее его называли свободной энергией Гельмгольца); $G = (H - TS)$ – термодинамический потенциал Гиббса (ранее его называли свободной энергией Гиббса).

Полный дифференциал функции двух переменных можно выразить через частные производные и приращения этих переменных. Например, для dG можно записать

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP. \quad (2)$$

Сравнивая между собой два последних выражения для dG легко видеть, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V.$$

Химический потенциал и парциальная мольная величина

Приведённые выше фундаментальные уравнения относятся к закрытой системе, в которой число молей всех веществ постоянно.

Рассмотрим открытую систему, содержащую n_1 молей вещества 1 и n_2 молей вещества 2. Ясно, что в таком случае в правую часть уравнения (2) необходимо добавить ещё два слагаемых, отвечающих возможным приращениям этих двух дополнительных переменных

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} dn_2. \quad (3)$$

Производные $\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2}$ и $\left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1}$ обозначают символами μ_1

и μ_2 и называют химическими потенциалами веществ 1 и 2 в рассматриваемой системе.

Химический потенциал компонента (μ_i) – это изменение термодинамического потенциала Гиббса при добавлении к системе одного моля данного компонента при условии, что система поддерживается при постоянной температуре и давлении, а общее число молей вещества в системе очень велико:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}}.$$

Если постоянными поддерживаются другие параметры, то химический потенциал может быть вычислен через другие термодинамические потенциалы:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P, S, n_j}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V, T, n_j}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j}.$$

Парциальная мольная величина – это частная производная от любой экстенсивной величины B по количеству молей i -го компонента при постоянном давлении, температуре и числе молей остальных компонентов системы:

$$\bar{B}_i = \left(\frac{\partial B}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}}.$$

Общее (интегральное) значение величины B выражается суммой вкладов всех компонентов:

$$B = \sum_i n_i \bar{B}_i.$$

Например, объём раствора V следующим образом связан с парциальными мольными объёмами компонентов:

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i.$$

Парциальная мольная составляющая термодинамического потенциала Гиббса является одновременно химическим потенциалом:

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}.$$

Парциальные мольные величины компонентов при постоянных P и T связаны уравнением Гиббса – Дюгема:

$$\sum_i n_i d\bar{B}_i = 0,$$

которое показывает, что изменения парциальных мольных величин при изменении состава системы взаимосвязаны.

Зависимость химического потенциала идеального газа от давления

Рассмотрим идеальный газ, находящийся при температуре T и содержащей n молей вещества. Как показано выше,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V,$$

$$dG = V dP = \frac{nRT}{P} dP,$$

$$G = G^\circ + nRT \ln P/P^\circ.$$

Здесь P° – давление, соответствующее стандартному состоянию. По правилам ИЮПАК обычно принимают $P^\circ = 1$ бар при заданной температуре. Вычисляя производную по n при постоянных T и P получаем

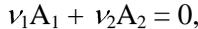
$$\mu = \mu^\circ + RT \ln P/P^\circ.$$

Верхний индекс « $^\circ$ » здесь и далее означает стандартное состояние газа. Эта же формула остаётся справедливой и для каждого из компонентов смеси идеальных газов.

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i/P^\circ.$$

Условие химического равновесия

Пусть при постоянных температуре и давлении в смеси двух идеальных газов A_1 и A_2 протекает химическая реакция



где ν_i – стехиометрические коэффициенты, имеющие разные знаки. Эту систему можно рассматривать как открытую, поскольку в ходе реакции в ней убывает количество одного вещества, например, вещества A_1 и возрастает количество вещества A_2 . В «настоящей» открытой системе количество веществ A_1 и A_2 могло бы меняться произвольно, однако в системе, где протекает химическое превращение, убыль реагентов и прибыль продуктов взаимосвязаны. В рассматриваемом примере эта связь передаётся соотношением

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2},$$

В соответствие с ним уравнение (3) при постоянных T и P в данном случае можно переписать, как

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 \frac{\nu_2}{\nu_1} dn_1.$$

Учитывая, что в равновесии $dG = 0$ получаем

$$\mu_1 \nu_1 + \mu_2 \nu_2 = 0.$$

В общем случае для химической реакции $\sum_i \nu_i A_i = 0$, получаем

$$\sum \mu_i \nu_i = 0.$$

Это основное условие химического равновесия, в том числе для многокомпонентной системы.

Константа равновесия

Если подставить в последнее уравнение выражение для химического потенциала компонента смеси идеальных газов, условие химического равновесия можно записать как

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln P_i / P^0 = 0,$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \prod P_i / P^0{}^{\nu_i} = 0,$$

$$\Delta_r G^0 + RT \ln \prod P_i / P^0{}^{\nu_i} = 0.$$

Если равновесие ещё не достигнуто, правая часть последнего выражения будет равна не нулю, а $\Delta_r G$, т. е. текущему значению изменения потенциала Гиббса в ходе превращения. При этом стоящую под логарифмом комбинацию давлений называют в русскоязычной литературе «произведение реакции» и обозначают символом Π , а в англоязычной – “reaction quotient” и обычно используют символы Q или Q_{rxn} .

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln \Pi = \Delta_r G. \quad (4)$$

Соотношение (4) называют изотермой химической реакции.

В условиях равновесия $\Delta_r G = 0$, вследствие чего

$$\ln K_p = -\Delta_r G^\circ / RT, \quad (5)$$

где K_p – константа равновесия.

Рассмотрим зависимость K_p от температуры. Дифференцируя соотношение (5) по температуре при $P = const$ и учитывая, что

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \cdot \Delta_r S_T^\circ, \quad (6)$$

легко получить уравнение

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2},$$

называемое изобарой химической реакции, или изобарой Вант – Гоффа.

Стандартная энтальпия химической реакции $\Delta_r H^\circ$ зависит от температуры. Эта зависимость определяется уравнением Кирхгофа:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT, \quad (7)$$

где $\Delta_r H_{298}^\circ$ – стандартная энтальпия реакции при 298 К, а $\Delta_r C_p$ – алгебраическая сумма теплоёмкостей реагентов, взятая с учётом стехиометрических коэффициентов. Зависимость теплоёмкости от температуры принято описывать полиномом, что позволяет рассчитать $\Delta_r C_p$ по справочным данным:

$$\Delta_r C_p = \Delta_r a + \Delta_r b \cdot T + \Delta_r c \cdot T^2 + \Delta_r c' \cdot T^{-2},$$

где $\Delta_r a$, $\Delta_r b$, $\Delta_r c$ и $\Delta_r c'$ – алгебраические суммы коэффициентов a , b , c и c' уравнения описывающего теплоёмкости реагентов с учётом стехиометрических коэффициентов.

Стандартное изменение энтропии в химической реакции при температуре T рассчитывается по формуле

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT. \quad (8)$$

Подставляя выражения (7) и (8) в формулу (6), находим значение стандартного изменения потенциала Гиббса в химической реакции при заданной температуре T :

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT - T \Delta_r S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT. \quad (9)$$

Для удобства вычисления уравнение (9) представляют в виде $\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ - T \Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta c' \cdot M_{-2}$. Величины M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} заранее посчитаны, табулированы и могут быть взяты из справочника. Такой способ вычисления $\Delta_r G_T^\circ$ называют методом Тёмкина – Шварцмана.

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Физико-химический анализ – это раздел общей химии, который имеет своей целью определение соотношения между составом и свойствами равновесных систем, результатом чего является графическое построение диаграмм состав–свойство [1].

Термин физико-химический анализ был введён Н. С. Курнаковым в 1913 г. по аналогии с термином «термический анализ», под которым понимался метод исследования взаимодействия веществ, в зависимости от состава системы, температур фазовых превращений, прежде всего температуры плавления.

Важнейшим разделом физико-химического анализа является исследование фазовых равновесий [2, 3].

1.1. Фазовые равновесия в однокомпонентной системе

В однофазной однокомпонентной системе химический потенциал вещества совпадает с мольным значением потенциала Гиббса. В двухфазной однокомпонентной системе условием равновесия между фазами при постоянстве давления и температуры является равенство мольных значений потенциалов Гиббса компонентов в

сосуществующих фазах. Если температура изменяется при постоянном давлении или давление изменяется при постоянной температуре, то равновесие нарушается и одна из фаз исчезает.

Условие сосуществования двух фаз при одновременном изменении давления и температуры задаётся уравнением Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\phi n} H}{T_{\phi n} \Delta_{\phi n} V}, \quad (1.1)$$

где $\Delta_{\phi n} H$ – мольная энтальпия равновесного фазового перехода (например, испарения), $\Delta_{\phi n} V$ – разность мольных объёмов фаз, находящихся в равновесии.

В случае равновесия жидкость – пар уравнение (1.1) можно упростить, считая, что мольным объёмом жидкой фазы можно пренебречь по сравнению с мольным объёмом пара. Подставляя в уравнение (1.1) величину $\Delta_{ucn} V = V_{нар} - V_{жс} \approx V_{нар} = \frac{RT}{P}$, получаем уравнение Клаузиуса – Клапейрона:

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta_{ucn} H}{RT^2}. \quad (1.2)$$

Это уравнение можно получить, исходя из изобары Вант-Гоффа.

Полагая теплоту испарения постоянной величиной (что вполне допустимо в небольшом интервале температур), можно проинтегрировать уравнение (1.2) в пределах от заданного исходного значения T_1 до T :

$$\ln \frac{P}{P_1} = -\frac{\Delta_{ucn} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) = -\frac{\Delta_{ucn} H}{RT} + \frac{\Delta_{ucn} S}{R}.$$

Уравнение (1.3) связывает значение равновесных давлений пара P и P_1 при температурах T и T_1 . Если выбрать $P_1 = P^\circ = 1$ бар, то

$$\ln \frac{P}{P^\circ} = -\frac{\Delta_{ucn} H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right) = -\frac{\Delta_{ucn} H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_{ucn} S^\circ}{R}, \quad (1.3)$$

где T° – температура кипения при стандартном давлении, а $\Delta_{ucn} H^\circ$ и $\Delta_{ucn} S^\circ = \Delta_{ucn} H^\circ / T^\circ$ – стандартная энтальпия и энтропия испарения.

Уравнение (1.3) даёт зависимость P от T на линии равновесия фаз, что позволяет определить $\Delta_{ucn} H^\circ$. Пример фазовой диаграммы однокомпонентной системы показан на рис. 1.1.

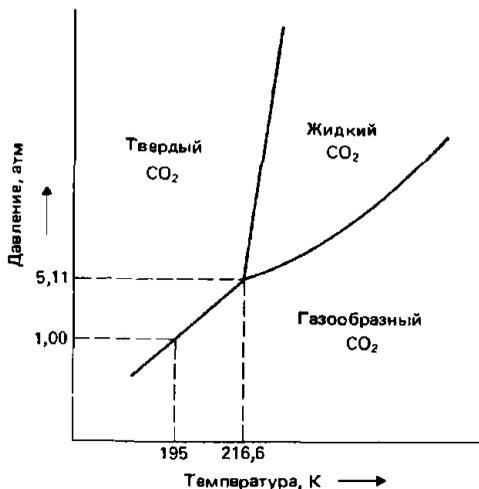


Рис. 1.1. Фазовая диаграмма диоксида углерода

1.2. Равновесие пар – жидкость в двухкомпонентной системе

Для двухкомпонентной системы пар – жидкость с неограниченной растворимостью компонентов, образующих идеальный раствор, выполняется закон Рауля:

$$P_1 = P_1^* \cdot x_1^{жс}, \quad P_2 = P_2^* \cdot x_2^{жс},$$

где P_1^* и P_2^* – давление насыщенного пара над чистыми компонентами, $x_1^{жс}$ и $x_2^{жс}$ – мольные доли компонентов в жидкой фазе, $T = \text{const}$. Такое поведение наблюдается, например, в системе на основе жидкой смеси гексан + гептан. Общее давление P в системе равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$P = P_1^* \cdot x_1^{жс} + P_2^* \cdot x_2^{жс}.$$

Если температура системы поддерживается постоянной, то зависимость давления паров над идеальным раствором от мольной доли компонента в жидкой фазе (кривая жидкости) является прямолинейной и выглядит, как показано на рис. 1.2 на примере смеси гексан (1) + гептан (2). Если раствор неидеальный, то прямолинейной зависимости наблюдаться не будет.

Зависимость давления паров P от мольной доли компонента в паре $x_1^{пар}$ (кривая пара) не линейна даже для идеального раствора. Действительно, мольная доля компонента 1 в паре равна

$$x_1^{пар} = \frac{P_1}{P_1 + P_2} = \frac{P_1^* \cdot x_1^{жс}}{P_1^* \cdot x_1^{жс} + P_2^* \cdot x_2^{жс}}.$$

Поскольку давления паров чистых компонентов различаются, то $x_1^{пар} \neq x_1^{жс}$ и состав пара над раствором отличается от состава жидкости. В результате на рис. 1.2 точкам Н, А, D на *кривой жидкости* соответствуют точки К, С, М на *кривой пара*.

P - x диаграмма на рис. 1.2 – это два графика зависимости одной и той же функции (давление пара над раствором) от двух различных переменных: мольной доли гексана в жидкости или мольной доли гексана в паре, построенные на одном рисунке.

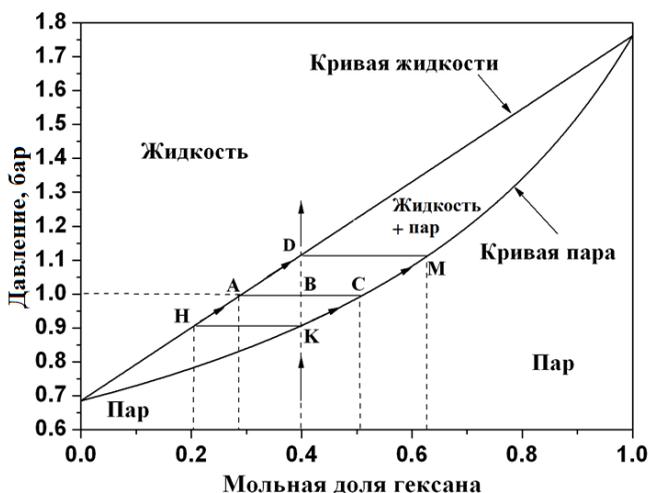


Рис. 1.2. P - x -диаграмма кипения системы гексан + гептан при $T = 360$ К

После того как диаграмма построена, ей можно пользоваться, считая, что по горизонтальной оси X отложено содержание гексана не в паре или жидкости, а во всей системе. В таком случае любой точке $(x; P)$ на рис. 1.2 ниже кривой пара или выше кривой жидкости, где система является однофазной, отвечает реальное состояние: паровая или жидкая фаза при соответствующих значениях состава и

давления. Но если выбрать точку между кривой пара и кривой жидкости, например точку В ($x = 0,4; P = 1,0$), то окажется, что стабильная фаза с таким составом не может быть реализована, а метастабильное состояние (перегретая жидкость или переохлаждённый пар) распадается на две фазы: жидкую, точка А, и паровую, точка С.

T - x диаграмма на рис 1.3 построена для идеального раствора при условии, что давление в системе постоянно и равно 1 бар

$$P_1^* \cdot x_1^{жс} + P_2^* \cdot x_2^{жс} = P^o = 1 \text{ бар},$$

где P_1^* , P_2^* – давление насыщенных паров над чистыми жидкостями в барах. Поскольку $x_2^{жс} = 1 - x_1^{жс}$, то

$$P_1^* \cdot x_1^{жс} + P_2^* \cdot (1 - x_1^{жс}) = P^o \text{ и } x_1^{жс} = \frac{P^o - P_2^*}{P_1^* - P_2^*}.$$

Зависимость давления насыщенного пара чистых компонентов от температуры, согласно формуле (1.3), имеет вид

$$P_1^*(T) = P^o \exp \left[-\frac{\Delta_{исп} H_1^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{кип1}^o} \right) \right], \quad P_2^*(T) = P^o \exp \left[-\frac{\Delta_{исп} H_2^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{кип2}^o} \right) \right],$$

где $P_i^*(T)$ – давление насыщенного пара при температуре T , $\Delta_{исп} H_i^o$ – энтальпия испарения, $T_{кипi}^o$ – температура кипения гексана или гептана при стандартном давлении. Отсюда связь между мольной долей гексана в жидкой фазе и температурой кипения смеси T :

$$x_1^{жс}(T) = \frac{1 - \exp \left[-\frac{\Delta_{исп} H_2^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{кип2}^o} \right) \right]}{\exp \left[-\frac{\Delta_{исп} H_1^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{кип1}^o} \right) \right] - \exp \left[-\frac{\Delta_{исп} H_2^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{кип2}^o} \right) \right]}.$$

Это выражение описывает *кривую жидкости* на фазовой диаграмме T - x кипения двухкомпонентного идеального раствора с неограниченной растворимостью компонентов, в данном случае в системе гексан + гептан (рис. 1.3).

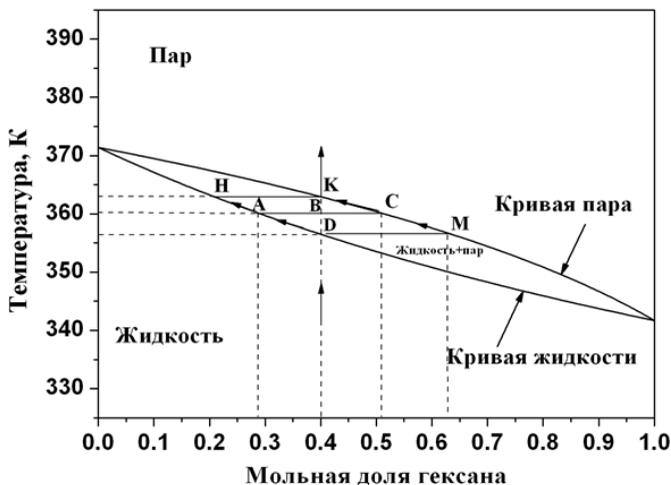


Рис. 1.3. T - x -диаграмма кипения типа «линза» системы гексан + гептан при общем давлении пара 1 бар

Состав пара, образующегося при кипении, можно найти, зная парциальные давления компонентов. Если кипение происходит при $P(T) = P^o = 1$ бар, то

$$x_1^{пар}(T) = \frac{P_1(T)}{P^o} = \frac{P_1^*(T)}{P^o} \cdot x_1^{жс}(T) = \exp \left[-\frac{\Delta_{исп} H_1^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{кин1}^o} \right) \right] \times$$

$$1 - \exp \left[-\frac{\Delta_{исп} H_2^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{кин2}^o} \right) \right]$$

$$\times \frac{1}{\exp \left[-\frac{\Delta_{исп} H_1^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{кин1}^o} \right) \right] - \exp \left[-\frac{\Delta_{исп} H_2^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{кин2}^o} \right) \right]}.$$

Это выражение описывает *кривую пара*, являющуюся геометрическим местом точек росы, т. е. для смеси заданного состава определяет температуру появления первых капель жидкости при охлаждении пара. Точки на рис. 1.3, лежащие выше кривой пара и ниже кривой жидкости, отвечают однофазному состоянию системы, когда она состоит только из пара или жидкости. Точки, лежащие между кривыми жидкости и пара, отвечают двухфазному состоянию.

Чтобы по диаграмме кипения T - x определить равновесный состав фаз в выбранной точке в двухфазной области, надо провести через эту точку горизонтальную линию до пересечения с кривыми жидкости и пара. Отрезок, находящийся между двумя кривыми, называют *нодой*. Точка пересечения ноды с кривой пара указывает состав пара, с кривой жидкости – состав равновесной жидкости. Например, при температуре 360 К в точке B суммарному составу системы с мольной долей гексана $x_1 = 0,4$ отвечает жидкая фаза A с мольной долей $x_1^{жс} = 0,29$ и газовая фаза C , для которой $x_1^{пар} = 0,51$. Используя правило рычага, можно определить относительное количество каждой фазы.

Кривые жидкости и пара на рис. 1.2 и 1.3 образуют фигуру, называемую «линзой». Диаграммы такого типа часто описывают состояние систем, близких к идеальным. Различием в составах пара и жидкости при кипении пользуются для разделения компонентов методом перегонки.

Реальные растворы со значительным отклонением от идеальности или близкими температурами кипения компонентов способны образовывать *азеотропные смеси* (азеотропы), т. е. растворы, при испарении которых получается пар, имеющий тот же состав, что и исходная жидкая смесь: $x^{пар} = x^{жс}$. Эти растворы невозможно разделить на чистые компоненты с помощью перегонки (рис. 1.4).

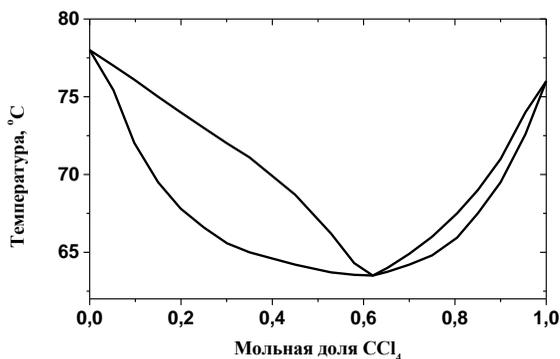


Рис. 1.4. T - x -диаграмма кипения смеси «с азеотропом»: этанол + четырёххлористый углерод при $P = 1$ бар

Для равновесия пар–жидкость выполняются правила Гиббса –

Коновалова.

Первое правило: в равновесии пар обогащен тем компонентом, при приближении которого к смеси вызывает понижение температуры кипения при заданном внешнем давлении или к повышению давления пара над раствором при заданной температуре. Если в системе не образуется азеотроп, то это правило можно сформулировать компактнее: пар обогащён тем компонентом, который имеет более низкую температуру кипения или более высокое давление пара.

Второе правило: в точке экстремума состав пара и жидкости одинаков.

1.3. Равновесие твёрдое тело – жидкость в двухкомпонентной системе. Уравнение Шредера

При исследовании равновесий твёрдое тело – жидкость в двухкомпонентной системе обычно используют $T-x$ диаграмму плавкости. Её вид определяется взаимной растворимостью компонентов в жидком и твёрдом состоянии, а также природой и температурой плавления дополнительных химических соединений, которые могут образовываться из компонентов системы [4, 5].

Наиболее простые диаграммы соответствуют случаю, когда компоненты обладают неограниченной взаимной растворимостью в твёрдой и жидкой фазе. Два примера показаны на рис. 1.5. Диаграммы плавкости таких систем по виду аналогичны $T-x$ диаграммам жидкость – пар типа «линза» или «с азеотропом» (см. рис. 1.3, 1.4).

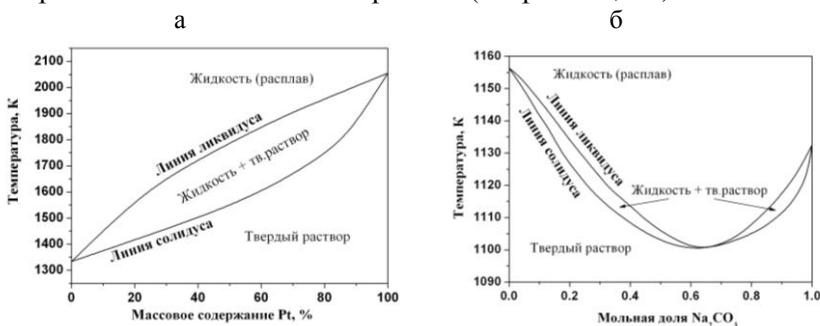


Рис. 1.5. Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твёрдой и жидкой фазах, $P = 1$ бар: а – Au + Pt; б – $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Другая группа диаграмм плавкости описывает двухкомпонентные системы, в которых компоненты неограниченно растворимы в жидкой фазе, но не смешиваются в твёрдой фазе. Такие диаграммы характерны для большинства органических систем, поскольку даже изомеры органических соединений редко образуют смешанные кристаллы. Довольно часто подобные диаграммы встречаются среди металлических систем, например, $\text{Ag} + \text{Pb}$, $\text{Bi} + \text{Cd}$, солевых систем $\text{KCl} + \text{LiCl}$, $\text{AgBr} + \text{KBr}$, а также среди водно-солевых систем (диаграммы растворимости), например, $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. На рис. 1.6 приведены три диаграммы плавкости двухкомпонентных смесей: мета-, орто- и пара-изомеров хлорнитробензола. Их отличительной особенностью является наличие характерного излома на кривой ликвидуса (точка E на рис. 1.6).

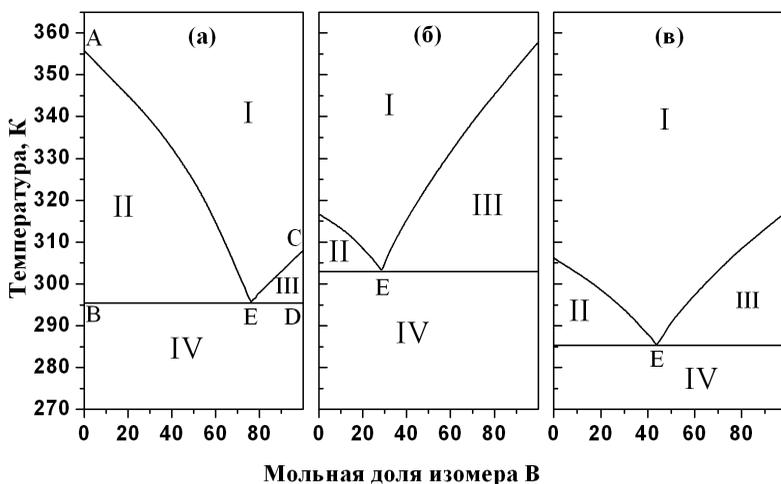


Рис. 1.6. Диаграммы плавкости «с простой эвтектикой» двухкомпонентных смесей с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидкой фазе и взаимной нерастворимостью в твёрдом состоянии на примере смесей изомеров хлорнитробензола, $P = 1$ бар: *a* – пара (A) + орто (B); *б* – мета (A) + пара (B); *в* – орто (A) + мета (B)

При охлаждении расплава такой системы кристаллизуются чистые компоненты. Однако в отличие от однокомпонентных систем температура начала кристаллизации зависит от состава расплава. На рис. 1.6, *a* точки A и C изображают температуры плавления чистых пара- и орто-изомеров хлорнитробензола соответственно. Кривые AE

и СЕ характеризуют равновесные температуры и составы жидкого расплава, при которых из расплавов начинается кристаллизация пара- и орто-изомера соответственно. Линии АЕ и СЕ называются линиями ликвидуса. Минимальную температуру, при которой заканчивается кристаллизация расплава любого состава или начинается плавление механической смеси двух твёрдых взаимно нерастворимых компонентов, называют эвтектической температурой. Линию ВD, отвечающую эвтектической температуре, называют линией солидуса. Точку Е называют эвтектической точкой, а расплав соответствующего состава – эвтектическим расплавом. Смесь мелких кристаллов отдельных компонентов, выпадающая из этого расплава при эвтектической температуре, называют эвтектической смесью, или эвтектикой. Кристаллизация эвтектики происходит при постоянной температуре.

Уравнение Шредера. Допустим, что в двухкомпонентной двухфазной системе вещества 1 и 2 не образуют между собой твёрдого раствора, но полностью смешиваются в жидкой фазе (расплаве). Рассмотрим равновесие между одним из этих веществ, находящимся в твёрдой фазе и в расплаве, где его активность равна a_i .

Из условия равновесия $\mu_i(\text{ж}) = \mu_i(\text{тв})$ следует

$$\mu_i^{\circ}(\text{ж}) + RT \ln a_i^{\text{жс}} = \mu_i^{\circ}(\text{тв}).$$

Отсюда

$$\ln a_i^{\text{жс}} = -\frac{\mu_i^{\circ}(\text{ж}) - \mu_i^{\circ}(\text{тв})}{RT}.$$

Продифференцируем обе части уравнения по температуре при постоянном давлении:

$$\left(\frac{\partial \ln a_i^{\text{жс}}}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_i^{\circ}(\text{ж}) - \mu_i^{\circ}(\text{тв})}{RT} \right)_p = - \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta_{\text{пл}} G_i^{\circ}}{RT} \right)_p = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_i^{\circ}}{RT^2},$$

где $\Delta_{\text{пл}} H_i^{\circ}$ – стандартная энтальпия плавления i -го компонента.

Выражение

$$\left(\frac{\partial \ln a_i^{\text{жс}}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_i^{\circ}}{RT^2}, \quad (1.4)$$

которое для идеальных растворов выглядит как

$$\left(\frac{\partial \ln x_i^{\text{жс}}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_i^{\circ}}{RT^2}, \quad (1.5)$$

называют *уравнением Шредера*. Если принять, что $\Delta_{nl}H_i^o$ не зависит от температуры, то после интегрирования уравнения (1.5)

$$\int_{x_i^{жс}=1}^{x_i^{жс}} d \ln x_i^{жс} = \int_{T_i^o}^T \frac{\Delta_{nl}H_i^o}{RT^2} dT,$$

получим уравнение Шредера в интегральной форме

$$\ln x_i^{жс} = -\frac{\Delta_{nl}H_i^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^o} \right), \quad (1.6)$$

где T_i^o – температура плавления чистого i -го компонента.

Положение точки эвтектики (температуру T и состав $x_{эвт}$) нетрудно вычислить из уравнения Шредера, решая систему уравнений:

$$\begin{cases} \ln(1 - x_{эвт}) = \frac{\Delta_{nl}H_1}{R} \left(\frac{1}{T_{nl1}} - \frac{1}{T} \right), \\ \ln x_{эвт} = \frac{\Delta_{nl}H_2}{R} \left(\frac{1}{T_{nl2}} - \frac{1}{T} \right). \end{cases} \quad (1.7)$$

Линии ликвидуса и солидуса делят диаграмму плавкости на ряд областей: I – жидкий расплав; II – жидкий расплав и кристаллы компонента А; III – жидкий расплав и кристаллы компонента В; IV – механическая смесь двух чистых кристаллических компонентов А и В.

Часто встречаются системы, компоненты которых частично растворимы в твёрдом состоянии и из расплавов кристаллизуются не чистые компоненты, а твёрдые растворы. При этом уравнение Шредера имеет вид

$$\ln \frac{x_i^{жс}}{x_i^{тв}} = -\frac{\Delta_{nl}H_i^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^o} \right).$$

Пример одной из таких диаграмм плавкости приведён на рис. 1.7. Области II, III и V, где система является двухфазной, затемнены.

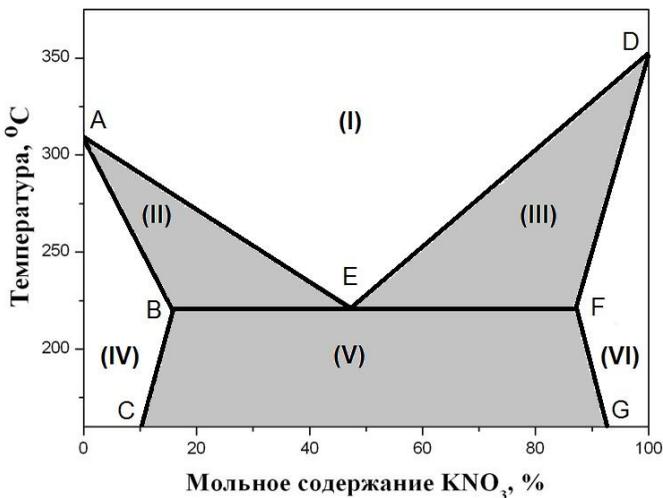


Рис. 1.7. Диаграмма плавкости двухкомпонентной смеси $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$. (I) – расплав; (II) – расплав + тв. раствор KNO_3 в NaNO_3 ; (III) – расплав + тв. раствор NaNO_3 в KNO_3 ; (IV) – тв. раствор KNO_3 в NaNO_3 ; (V) – смесь двух тв. растворов; (VI) – тв. раствор NaNO_3 в KNO_3

В ходе равновесной кристаллизации изменяется как состав расплава, определяемый по кривым AE или DE , так и состав твёрдого раствора, определяемый по кривым AB или DF . При температурах ниже линии BF равновесный состав сосуществующих твёрдых растворов определяется кривыми BC и FG .

Термический анализ. Для построения диаграмм плавкости применяется метод термического анализа, основанный на измерении температуры охлаждаемой или нагреваемой смеси. Кривые зависимости «температура образца – время» называются кривыми охлаждения (нагревания). Если смесь заданного состава расплавить, а затем медленно охлаждать, то при отсутствии фазовых переходов в системе её температура будет понижаться плавно. При изменении фазового состояния системы, например, при выделении твёрдой фазы из жидкости, на кривых охлаждения появляются изломы или горизонтальные участки [6].

Рассмотрим построение диаграммы плавкости системы $\text{Au} + \text{Pt}$ (рис. 1.8, б) по кривым охлаждения (рис. 1.8, а). При охлаждении расплавов чистого золота (кривая 1 на рис. 1.8, а) и чистой платины

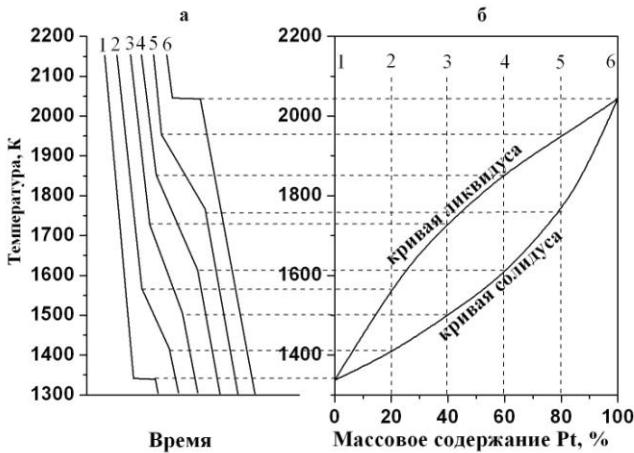


Рис.1.8. Кривые охлаждения (а) и диаграмма плавкости (б) системы Au + Pt

(кривая б на рис. 1.8, а) до температуры их кристаллизации (1338 и 2045 К, соответственно) наблюдается плавное понижение температуры расплава. При 1338 и 2045 К начинается выпадение кристаллов Au или Pt. Выделяющаяся теплота компенсирует потерю теплоты в окружающую среду, в результате чего температура образца остаётся неизменной, хотя температура печи понижается. После завершения кристаллизации температура образца вновь начинает снижаться. Это приводит к появлению плато на кривых 1 и б.

Кривая 2 соответствует охлаждению системы, содержащей 20 % платины. При 1567 К наблюдается снижение скорости охлаждения. Это объясняется тем, что начинается кристаллизация твёрдого раствора, сопровождающаяся выделением теплоты. При 1405 К скорость охлаждения снова увеличивается, потому что при данной температуре кристаллизация заканчивается и далее происходит охлаждение твёрдого раствора. На диаграмме $T-x$ на вертикальной пунктирной линии, соответствующей составу 2, откладывают температуру начала и конца кристаллизации (рис. 1.8, б). Аналогично находят точки начала и конца кристаллизации расплавов с другими составами смеси (кривые 3–5). Совокупность точек начала кристаллизации образует кривую ликвидуса, а совокупность точек конца кристаллизации – кривую солидуса.

Изломы, наблюдаемые на кривых охлаждения, обычно невелики. Лучшая точность определения точек начала фазовых превращений достигается, если по оси Y откладывать не температуру исследуемого образца, а её производную по времени ($dT_{\text{обр}}/dt$) или разность между температурой изучаемого образца и температурой эталонного вещества, в котором не происходит фазовых превращений. По оси X при этом удобнее откладывать не время, а температуру образца. Такой метод анализа экспериментальных данных называют ДТА (дифференциальный термический анализ).

На рис. 1.9. для примера приведены кривые ДТА, полученные при плавлении и отверждении образца $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ с использованием дифференциального сканирующего калориметра NETZSCH STA 409.

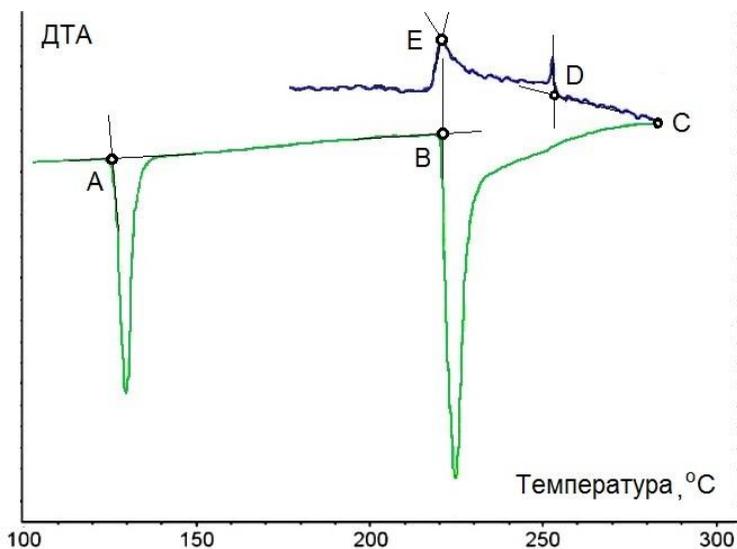


Рис. 1.9. Кривые ДТА полученные при нагреве (А–В–С) и охлаждении (С–D–Е) образца: KNO_3 (70 мольн. %) + NaNO_3 (30 мольн. %). А – полиморфный переход KNO_3 при нагреве; В – начало плавления эвтектики при нагреве; D – начало кристаллизации при охлаждении, Е – окончание кристаллизации эвтектики. Эталонное вещество – корунд. Скорость нагрева и охлаждения 2 К/мин. Навеска 50 мг.

1.4. Лабораторные работы

1.4.1. Работа Ф-1. Определение зависимости давления насыщенного пара от температуры и расчёт теплоты испарения жидкости

Для изучения зависимости давления пара над жидкостью P от температуры в однокомпонентных системах наиболее широко применяют два метода: определение давления пара при варьируемой температуре (статический метод) или измерение температуры кипения при варьируемом давлении (динамический или эбулиометрический метод). Несмотря на принципиальную равноценность, методы сильно отличаются в методическом отношении.

Статический метод. Принцип измерения давления пара статическим методом заключается в том, что ёмкость с исследуемой жидкостью помещают в термостат и с помощью манометра измеряют равновесное давление пара. При этом из системы удаляют воздух, присутствие которого повышает измеряемое давление. Жидкость обезгаживают, используя циклы замораживания – откачка – размораживание. Обычно достаточно трёх-четырёх циклов, чтобы

снизить давление остаточного воздуха до приемлемой величины, однако такой метод обезгаживания может плохо работать, если жидкость при замораживании не кристаллизуется, а стеклуется.

Эбулиометрический метод. Точное определение температуры кипения жидкости при $P = const$ сопряжено с рядом трудностей, обусловленных тем, что нижние слои жидкости обычно бывают перегреты, а пар в верхних частях прибора может быть переохлаждённым. Для устранения этих трудностей применяются приборы, называемые эбулиометрами. Чаще всего применяют эбулиометр Свентославского, представляющий собой циркуляционный прибор, в котором измеряется температура жидкости, конденсирующейся на шарике термометра.

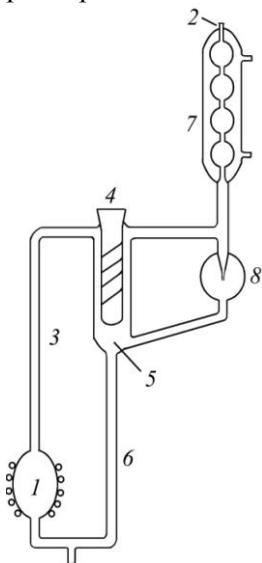


Рис. 1.10. Схема эбулиометра

Схема эбулиометра Свентославского, применяемого в данной работе, приведена на рис. 1.10.

Исследуемая жидкость заливается в куб *1* через отверстие *2*. Куб обогревается нагревателем, который подключается к электрической сети через регулятор напряжения, либо имеет водяную рубашку, к которой присоединён циркуляционный термостат. Парожидкостная смесь поднимается по трубке *3* и орошает термометрический карман *4*, куда помещён термометр. На карман напаяна спираль для увеличения времени контакта смеси с термометром. Сепарационное пространство *5* служит для разделения жидкости и пара. По трубке *6* жидкость попадает обратно в куб. Пары конденсируются в холодильнике *7*, сконденсированная жидкость возвращается обратно в куб через счётчик капель *8*, предназначенный для контроля за интенсивностью кипения.

Эбулиометр через отверстие *2* присоединяется к системе регулирования давления (рис. 1.11). Её основными элементами

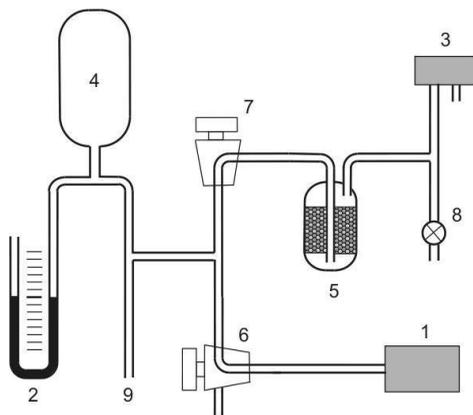


Рис. 1.11. Система регулирования давления: *1* – вакуумный насос; *2* – ртутный манометр; *3* – мембранный манометр; *4* – буферная ёмкость; *5* – ёмкость с силикагелем; *6* – трёхходовой кран для откачки системы и напуска воздуха в насос; *7* – вспомогательный кран; *8* – кран для напуска воздуха в систему; *9* – место присоединения системы к эбулиометру

являются форвакуумный насос *1* и манометр, который измеряет разность между давлением в системе и атмосферным давлением.

Это может быть ртутный U-образный манометр 2 или мембранный манометр 3. Для выполнения работы достаточно показаний одного из этих манометров. Кроме этого, в системе имеется буферная ёмкость 4, необходимая для сглаживания скачков давления, ловушка с силикагелем 5 для защиты мембранного манометра от паров исследуемых жидкостей и несколько кранов. Трёхходовой кран 6 позволяет соединить систему с вакуумным насосом и напустить воздух в насос после его отключения. Если это не сделать, то масло из насоса попадёт в систему. Кран 7 отсоединяет мембранный манометр от остальной части системы, кран 8 служит для напуска воздуха в систему.

Целью лабораторной работы является определение энтальпии и энтропии испарения исследуемой жидкости $\Delta_{исп}H^\circ$ и $\Delta_{исп}S^\circ$.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

Для выполнения работы используется описанная выше экспериментальная установка. В качестве исследуемой жидкости целесообразно применять органические вещества с нормальной температурой кипения от 60 до 120 °С (ацетон, этанол, *n*-пропанол, изопропанол, изобутанол, этилацетат и др).

Порядок выполнения работы

1. В эбулиометр через отверстие 2 (см. рис. 1.10) заливают около 60 мл исследуемой жидкости. Эбулиометр присоединяют к системе регулирования давления.

2. Закрывают кран 8 (см. рис. 1.11), включают форвакуумный насос 1 и осторожно приоткрывают кран 6 для откачки части воздуха из системы. Снижают давление в системе от атмосферного до 250 мм рт. ст. и закрывают кран 6. Обратите внимание, что манометры, входящие в состав установки, измеряют не давление в системе, а величину ΔP – разность между атмосферным давлением $P_{атм}$ и давлением в системе P .

3. Отключают насос и впускают в него воздух краном 6.

4. Подают воду в холодильник эбулиометра и включают нагрев куба.

5. После того, как жидкость закипит, регулируют интенсивность кипения таким образом, чтобы жидкость проходила через счётчик

капель со скоростью 40–50 капель в минуту. Если в течение 5 минут давление в системе и интенсивность кипения не изменяются, делают первый отсчёт.

6. Записывают: а) температуру кипения; б) величину ΔP , отсчитываемую по разности уровней ртути в левом и правом коленах манометра, или по показания мембранного манометра; в) атмосферное давление, определяемое с помощью барометра.

7. Впускают воздух в систему через кран 8 до тех пор, пока давление в системе не повысится на 40–50 мм рт. ст. Вновь добиваются установления равновесия и делают следующий отсчёт. По мере повышения давления нагрев куба усиливают, чтобы интенсивность кипения и скорость прохождения капель через счётчик оставались прежними.

8. Последовательно повышая давление в системе, доводят его до атмосферного. Измеряют температуру кипения при атмосферном давлении.

9. В течение опыта регистрируют 10–12 точек. После окончания опыта отключают нагрев куба и через некоторое время – подачу воды в холодильник. Результаты измерений заносят в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Таблица для обработки экспериментальных данных

ΔP	$P_{\text{атм}}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\frac{P}{P_{\text{атм}} - \Delta P}$	$\ln(P)$	T, K	$10^3/T$

Строят зависимость $\ln(P) - (1000/T)$, давление целесообразно выразить в барах. Определяют $\Delta_{\text{исп}}H^\circ$, температуру кипения при давлении 1 бар и $\Delta_{\text{исп}}S^\circ$. Обработывают данные методом наименьших квадратов и с помощью этого метода рассчитывают $\Delta_{\text{исп}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{исп}}S^\circ$, а также ошибки их определения. Сравнивают полученные величины с литературными данными.

Отчёт о работе должен содержать:

- название исследуемого вещества;
- полученные данные в виде табл. 1.1;
- график зависимости $\ln(P) - (1000/T)$;

– измеренные значения стандартной энтальпии испарения, стандартной энтропии испарения и температуры кипения при давлении 1 бар с указанием ошибок их определения;

– сравнение полученных величин с литературными данными.

1.4.2. Работа Ф-2. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентной системе

В лабораторной работе определяются температура кипения и равновесные составы жидкости и сосуществующего с ней пара при постоянном давлении. Как уже было сказано, для точного определения температуры кипения веществ при постоянном давлении

применяют эбулиометр Свенто-славского. Эбулиометр является составной частью установки, используемой в данной задаче, её схема приведена на рис. 1.12. Исследуемая жидкость заливается в куб 1 через отверстие 15. Куб обогревается водяным термостатом или электрическим нагревателем, подключённым к источнику регулируемого напряжения. Парожидкостная смесь поднимается по трубке 3, попадает в сосуд частичной конденсации 5 и орошает карман 4, куда помещён ртутный термометр. Для разделения жидкости и пара служит сепаратор 9.

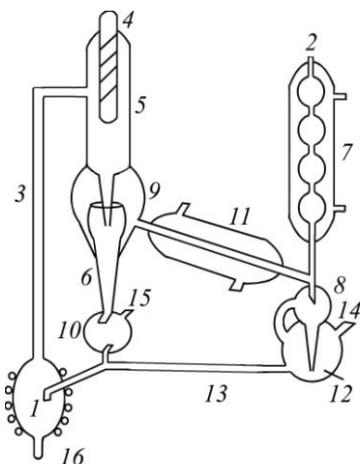


Рис. 1.12. Схема прибора

Жидкость по трубке 6 попадает в сборник жидкости 10, откуда избыток жидкости стекает в куб. Пар, проходя через прямой холодильник 11, конденсируется и через счётчик капель 8 попадает в резервуар 12, соединённый с кубом шлангом 13, по которому избыток дистиллята стекает обратно в куб. При этом дистиллят всё время обновляется. Через некоторое время состав дистиллята перестанет изменяться и будет соответствовать составу пара, равновесного с жидкостью, находящейся в приборе. Состав жидкости в резервуаре 10 заметно отличается от исходного, поэтому жидкость также должна анализироваться. Пробы дистилля-

та и жидкости отбираются для анализа через отростки 14 и 15. Жидкость из куба сливают через отросток 16. При проведении измерений при атмосферном давлении отверстие 2 должно быть открыто. Чтобы получить давление, отличное от атмосферного, прибор можно присоединить к маностату – устройству, обеспечивающему постоянство давлений.

Целью работы является построение фазовой T - x -диаграммы исследуемой системы и расчёт коэффициентов активности компонентов смеси.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

Для выполнения лабораторной работы можно рекомендовать системы: толуол + изопропиловый спирт (анализ проб производится по показателю преломления); гексан + ацетон (для анализа применяется метод ГЖХ). Используется экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1.12.

Особенности методики и подготовка к выполнению работы

Для определения состава проб жидкости и пара можно использовать различные методы анализа, например, измерение показателя преломления проб жидкости и сконденсированного пара или метод ГЖХ.

Если используется измерение показателя преломления, то точность измерения состава раствора тем выше, чем больше разница между показателями преломления компонентов смеси. Существенно, чтобы зависимость показателя преломления от концентрации компонентов была монотонной, т. е. зависимость не должна иметь экстремума.

До начала основной части работы необходимо построить калибровочную кривую – зависимость показателя преломления n_D от состава раствора. Для этого измеряют показатели преломления чистых веществ и девяти растворов известного состава. Растворы готовятся следующим образом: взвешивают бюкс с крышкой, после этого отбирают в бюкс определённый объём одного компонента и взвешивают его с закрытой крышкой. Затем добавляют определённый объём второго компонента и также взвешивают. Растворы удобно готовить с шагом 0,5 мл (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 мл одного компонента и соответственно 4,5; 4,0; 3,5; 3,0; 2,5;

2,0; 1,5; 1,0; 0,5 мл другого компонента). Состав растворов рассчитывается в мольных долях. Для определения состава исследуемой бинарной смеси достаточно измерить её показатель преломления и воспользоваться калибровочной кривой.

Если для определения состава проб используют метод ГЖХ, то до начала опытов также следует проделать калибровку хроматографа, т. е. определить относительную чувствительность детектора к компонентам раствора. Растворы для калибровки готовят, как описано выше, затем записывают хроматограммы, рассчитывают коэффициент $k = S_1 / (S_1 + S_2)$, где S_1 и S_2 – площади пиков компонентов, и строят калибровочный график зависимости k от мольного содержания первого компонента в растворе.

Порядок выполнения работы

1. В прибор заливают около 40 мл чистого компонента или приготовленного раствора. Для безопасного проведения опыта нужно заливать в куб компонент с меньшей температурой кипения, а в ходе работы добавлять компонент с большей температурой кипения.

2. Подают воду в холодильники прибора и включают нагревание. Через некоторое время жидкость в кубе закипает. Регулируют нагрев так, чтобы скорость прохождения капель через счётчик 8 была около 40 капель в минуту.

3. После того, как установится значение температуры кипения, не изменяющееся в течение 10 мин, отдельными пипетками берут пробы жидкости и конденсата (~ 0,1 мл) через отростки 14 и 15. Сразу же после взятия наносят пробы на призму рефрактометра или вкальвают в испаритель газового хроматографа и определяют показатель преломления или площади пиков соответственно. Записывают значение температуры кипения раствора. Используя калибровочную кривую, определяют составы проб.

4. Чтобы проверить, установилось ли равновесие в приборе, через 5 минут повторяют процедуру. Если полученные значения n_D жидкости и дистиллята, а также $T_{кип.}$ отличаются от предыдущих, процедуру повторяют ещё раз. При установившемся равновесии составы фаз и $T_{кип.}$ должны быть постоянными.

5. Для того чтобы изменить концентрацию раствора, сливают часть жидкости через отросток 16 и добавляют в куб рассчитанное количество компонента с большей температурой кипения. Усили-

вают нагрев куба и после установления стационарного режима кипения вновь определяют составы фаз и $T_{кип}$. В ходе эксперимента контролируют уровень жидкости в кубе 1.

6. Повторяют процедуру так, чтобы охватить весь диапазон составов исследуемой системы.

7. В начале и в конце работы измеряют и записывают атмосферное давление, которое понадобится для последующих расчётов.

Экспериментальные данные сводят в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Таблица для записи экспериментальных данных

Номер р-ра	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	$P_{атм}, \text{мм}$ рт. ст	n_D жидк.	n_D пара	Состав жидк.	Состав пара

Обработка полученных данных

Строят фазовую диаграмму $T-x$. По характеру кривых жидкости и пара судят о наличии или отсутствии азеотропа. При наличии азеотропа определяют его состав.

Рассчитывают коэффициенты активности компонентов смеси (γ), используя данные о температурной зависимости давления насыщенного пара чистых жидкостей из справочника.

Строят график зависимости коэффициентов активности обоих компонентов от состава, проверяют их на термодинамическую совместимость.

Интерпретируют наблюдаемую зависимость γ от состава с молекулярной точки зрения (дают общую характеристику межмолекулярных взаимодействий в системе).

Отчёт о работе должен содержать:

- названия компонентов исследуемой системы;
- калибровочный график;
- полученные данные в виде табл. 1.2;
- фазовую диаграмму $T-x$;
- график зависимости коэффициентов активности компонентов от состава системы;
- результаты проверки коэффициентов активности на термодинамическую совместимость.

1.4.3. Работа Ф-3. Построение фазовой диаграммы системы $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$

Известные литературные данные позволяют предположить, что система $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ характеризуется фазовой диаграммой, представленной на рис. 1.7. Компоненты системы ограниченно растворимы в твёрдом состоянии, имеется область сосуществования твёрдых растворов KNO_3 в NaNO_3 и NaNO_3 в KNO_3 . При выполнении работы необходимо исследовать систему методами термического анализа (ТА), дифференциального термического анализа (ДТА), затем построить линию ликвидуса, линию солидуса и найти положение точки эвтектики.

Современные приборы термического анализа позволяют проводить эксперименты в условиях линейного нагрева или охлаждения образца, при изменении температуры со скоростью от 2 К/мин и меньше. Для учебных целей можно использовать упрощённую установку.

Проведение термического анализа в режиме охлаждения позволяет с достаточной для учебных целей точностью определить температуру начала кристаллизации расплава солей, не склонных к переохлаждению. Для системы $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ таким методом можно построить кривую ликвидуса и найти положение точки эвтектики. Температуру окончания кристаллизации можно определить по кривым охлаждения расплавов, а температуру начала плавления – по кривым нагревания. Различие этих температур может быть связано как с переохлаждением расплава, так и с недостаточно низкой скоростью нагрева и охлаждения.

Система $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ интересна тем, что эти соли претерпевают полиморфные превращения в исследуемой области температур. Наличие фазовых переходов твёрдое – твёрдое можно определить по виду кривых нагревания и охлаждения чистых солей. На кривых нагревания смесей виден низкотемпературный полиморфный переход KNO_3 около 129 °С. Точка полиморфного перехода NaNO_3 (276 °С) недалеко отстоит от точки плавления чистой соли (306,6 °С) и лежит в диапазоне температур, где система $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ может состоять из расплава и твёрдых фаз.

Целью лабораторной работы является построение фазовой диаграммы плавкости системы $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- экспериментальная установка;
- пробирки с термопарным карманом – 9 шт;
- ступки – 3 шт;
- весы;
- компьютер, АЦП и программа, позволяющая записывать с заданной периодичностью температуры трёх образцов и эталона;
- нитраты калия и натрия.

Устройство экспериментальной установки

Основными элементами установки являются:

- печь с металлическим держателем образцов;
- измеритель-регулятор температуры печи;
- датчики температуры (термопары ХА или иные);
- ампула с эталоном и пробирки для исследуемых образцов;
- аналого-цифровой преобразователь (АЦП).

Схема и внешний вид установки показаны на рис. 1.13 и 1.14. Образец помещается в пробирку, имеющую на дне глубокий карман. Одновременно исследуются три образца. Пробирки вставляются в цилиндрические каналы массивного металлического держателя, расположенного в печи, который служит для выравнивания температурного поля. В карманы пробирок вводятся термопары. В канал, обозначенный цифрой 0, помещается эталон – запаянная пробирка с порошком корунда, в котором не происходит фазовых переходов в широкой области температур.

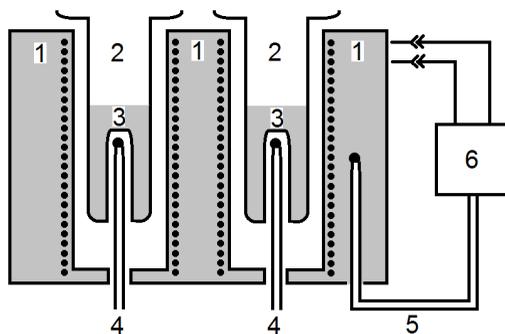


Рис. 1.13. Схема установки: 1 – печь и держатель пробирки; 2 – пробирки; 3 – образец; 4 – измерительная термопара; 5 – термопара; 6 – измеритель-регулятор температуры печи



Рис. 1.14. Внешний вид установки

Проведение эксперимента

Проведение эксперимента возможно в режиме нагревания и охлаждения. В том и другом случае на кривых температура – время имеются особенности, позволяющие судить о положении точек начала и конца кристаллизации или плавления.

В течение одного занятия можно выполнить три цикла нагревание/охлаждение и исследовать девять образцов. Целесообразно выбрать составы смесей, указанные в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Рекомендуемые шифры и составы смесей

Шифр образца	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2	C-3
Содержание KNO_3 в моль-ных долях	1,0	0,0	0,85	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,15
Конечная темп. печи	370	370	370	340	340	340	340	340	340

Шифр образца образован буквой, обозначающей цикл, и цифрой, обозначающей позицию пробирки с образцом в держателе.

Порядок выполнения работы

1. Для проведения термического анализа готовят три образца весом ~ 4,5 г. Образцы состоят из чистых солей KNO_3 и NaNO_3 либо из их смеси. Для приготовления каждой смеси чистые вещества предварительно растирают в ступках, затем отвешивают нужные их количества. Навески KNO_3 и NaNO_3 , рассчитанные на 4,5 г смеси, ссыпают в ступку, тщательно перемешивают, ещё раз растирают, пересыпают в пробирку и уплотняют.

2. Вставляют три пробирки в гнезда держателя. Записывают расположение пробирок в гнездах. В гнездо, помеченное цифрой 0, помещают запаянную ампулу с оксидом алюминия.

3. На регуляторе температуры задают конечную температуру нагрева печи, нагрев не включают.

4. Включают компьютер. Открывают программу для отображения и записи температурных кривых.

5. Включают нагрев печи. Желательно подобрать параметры печи таким образом, чтобы скорость нагрева образцов была не более 20 К/мин, скорость охлаждения – не более 10 К/мин.

6. Наблюдают за температурными кривыми в окне программы.

7. После достижения заданной температуры регулятор переходит в режим поддержания изотермы.

8. Через 5–10 мин после этого выключают нагрев печи, регистрируют температурные кривые при охлаждении образцов.

9. На участке, соответствующему нагреву печи, можно заметить тепловые эффекты около 129 °С и 276 °С, вызванные фазовыми переходами твёрдое – твёрдое в KNO_3 и NaNO_3 . Далее видны тепловые эффекты, связанные с плавлением солей.

10. На участке, соответствующему охлаждению печи, видны тепловые эффекты, связанные с началом и окончанием кристаллизации.

11. После того, как температуры образцов снизятся до 150 °С, останавливают регистрацию и сохраняют полученные данные в памяти компьютера в виде таблицы в текстовом формате. Копируют изображение на экране и сохраняют его в формате jpg, используя программу Paint.

12. Извлекают из держателя при помощи пинцета пробирки А1–А3, помещают их на термостойкую площадку или ставят в штатив.

13. При помощи пинцета устанавливают в держатель печи пробы В1–В3. Через 10 минут задают на регуляторе конечную температуру нагрева, включают нагрев печи и регистрацию температурных кривых на компьютере. Повторяют все описанные операции с этими образцами, затем с образцами С1–С3.

Обработка данных

Используя результаты, сохранённые в виде рисунков и таблиц после каждого из трёх опытов, находят температуры начала кристаллизации для построения кривой ликвидуса и температуры окончания кристаллизации для построения кривой солидуса. Для более корректного определения температуры начала тепловых эффектов нужно перенести данные, сохранённые в виде таблицы, в программу Origin, добавить в окне worksheet три колонки и занести в них разности между температурами трёх образцов и температурой эталона. Графики зависимостей этих разностей от температуры образца есть кривые ДТА. На кривых ДТА нужно для каждого пика провести базовые линии и линии, проходящие через прилегающую часть пика. Их пересечение даёт значение температуры начала теплового эффекта при фазовых переходах на кривых нагревания и охлаждения. Пример обработки данных показан на рис. 1.15. Отмечены точки: А – полиморфный переход в KNO_3 ; В – начало плавления эвтектики при нагреве; D – начало кристаллизации при охлаждении и Е – окончание кристаллизации эвтектики. Определить температуру окончания плавления по кривой нагревания в данном случае затруднительно. Можно отметить, что опыт, сделанный на более совершенном оборудовании, даёт близкие результаты (сравн. рис. 1.9 и 1.15).

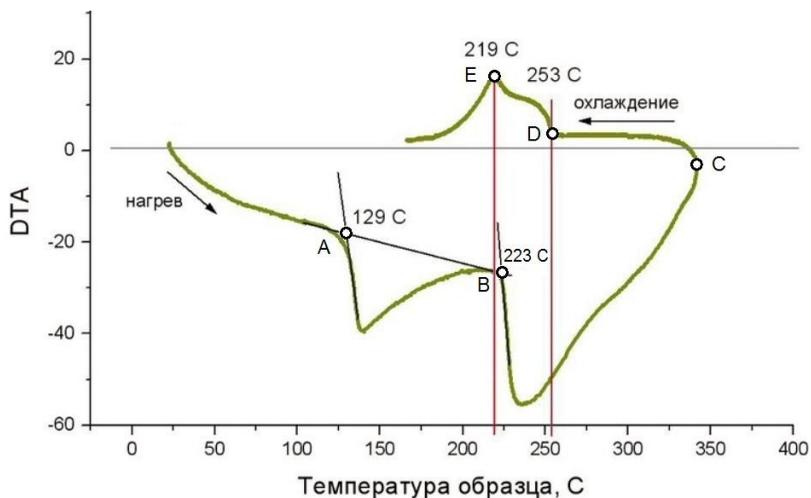


Рис. 1.15. Пример обработки данных, полученных в опыте с образцом KNO_3 (70 мольн. %) + NaNO_3 (30 мольн. %). А – полиморфный переход в KNO_3 при нагреве; В – начало плавления эвтектики при нагреве; D – начало кристаллизации при охлаждении, E – окончание кристаллизации эвтектики

Полученные результаты занести в табл. 1.4. В качестве примера в таблицу занесены данные с рис. 1.15. После этого построить фазовую диаграмму исследуемой системы в координатах T - x . Совокупность точек D образуют кривую ликвидуса. При построении кривой солидуса можно использовать среднее значение температур, соответствующих точкам В и E. Полученные данные не позволяют построить кривую солидуса исследуемой системы в области малых и больших содержаний компонентов.

Таблица 1.4

Результаты измерений (обозначения соответствуют рис. 1.15)

Мольная доля KNO_3	Температурные точки, °C			
	A	B	D	E
1,00				–
0,85				
0,70	129	223	253	219
...				

Пользуясь полученным графиком, пояснить какие фазы находятся в равновесии при охлаждении и нагревании расплавов различного состава.

Построить для каждой ветви кривой ликвидуса графики, отвечающие уравнению Шредера (1.6). Оценить стандартные энтальпии и энтропии плавления KNO_3 и NaNO_3 .

Отчёт о работе должен содержать:

- полученные первичные данные (результаты опытов в виде графиков, аналогичных графику, показанному на рис. 1.15);
- полученные данные в виде табл. 1.4;
- фазовую диаграмму исследуемой системы, построенную по данным табл. 1.4;
- графики в координатах $\ln(x) - 1000/T$, соответствующие уравнению Шредера (1.6);
- оценку значений стандартной энтальпии плавления и стандартной энтропии плавления KNO_3 и NaNO_3 ;
- сравнение с литературными данными.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятиям «фаза», «компонент», «независимый компонент».
2. Правило фаз.
3. Основное условие фазового равновесия. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы.
4. Равновесие жидкость – пар в однокомпонентной системе. Уравнение Клаузиуса – Клапейрона.
5. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентной системе. Закон Рауля. Закон Генри.
6. Диаграммы кипения $P-x$ и $T-x$ идеальной и неидеальной смеси. Кривая жидкости, кривая пара. Основные типы диаграмм.
7. Какое оборудование используется для изучения равновесия пар – жидкость в одно- и двухкомпонентной системе?
8. Равновесие жидкость – твёрдое тело в двухкомпонентной системе. Уравнение Шредера.
9. Основные типы диаграмм плавления. Кривая ликвидуса, кривая солидуса. Эвтектика.
10. Нарисуйте схематически фазовые диаграммы для случаев:
а) полная растворимость компонентов в жидкой и твёрдой фазах;

б) ограниченная растворимость компонентов в твёрдой фазе; в) отсутствие растворимости в твёрдой фазе.

11. Какое оборудование используется для изучения равновесия жидкость – твёрдое тело в двухкомпонентной системе?

12. Методы ТА и ДТА.

Библиографический список

1. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976.

2. Людмирская Г. Л., Барсукова Т. А., Богомольный А. М. Равновесие жидкость – пар / Под ред. А. М. Богомольного. Л.: Химия, 1987.

3. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М. и др. Термодинамика равновесия жидкость – пар / Под ред. А. Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989.

4. Новоселова А. В. Методы исследования гетерогенных равновесий. М.: Высш. шк., 1980.

5. Новоселова А. В. Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования. М.: Изд-во МГУ, 1987.

6. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.

Приложение 1.1

Некоторые свойства исследуемых солей

Таблица 1.5

Температуры начала разложения $T_{\text{разл}}$, фазовых переходов твёрдое – твёрдое, точки плавления и стандартные энтальпии плавления для KNO_3 и NaNO_3

Вещество	$T_{\text{разл}}$	$T_{\text{тв-тв, 1}}$	$T_{\text{тв-тв, 2}}$	$T_{\text{пл}}$	$\Delta_{\text{пл}}H^0$ кДж/моль
KNO_3	400 °С	77 °С	129 °С	335 °С	9,80
NaNO_3	380 °С	–	276 °С	307 °С	15,09

2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

2.1. Газовая хроматография

Газожидкостная хроматография (ГЖХ) – один из основных способов исследования состава смесей [1]. Современные приборы позволяют за 20–30 мин выполнить качественный и количественный анализ сложных смесей, например, моторных топлив. Простые анализы могут выполняться за 1–2 мин.

Хроматографический анализ был разработан в России в 1903 г. М. Цветом, который показал, что при пропускании смеси пигментов зелёного листа через слой бесцветного сорбента отдельные вещества располагаются в виде нескольких окрашенных зон. Полученный таким образом послойно окрашенный столбик сорбента Цвет назвал хроматограммой. Аналогичный способ разделения смесей существует и сейчас под названием «тонкослойная хроматография». В этом способе анализа используется различная адсорбционная способность разделяемых веществ. Вплоть до 40-х гг. хроматография имела ограниченное применение. В 1941 г. Мартин и Синг предложили метод распределительной хроматографии, основанный на различной растворимости компонентов разделяемой смеси в неподвижной жидкой фазе. Бурный прогресс метода начался в 50-е годы XX в., после открытия Мартином и Джеймсом газожидкостной хроматографии (подвижная фаза – газ, неподвижная – жидкость) и появления хроматографов промышленного производства.

Основными элементами газового хроматографа являются: узел ввода пробы, колонка и детектор. Кроме этого, имеются регуляторы температуры колонок и детектора, регуляторы потока используемых газов, блок питания детектора и компьютер.

Для ввода в хроматограф смеси газов или паров используют кран-дозатор, выполненный на основе 6-портового крана (рис. 2.1).

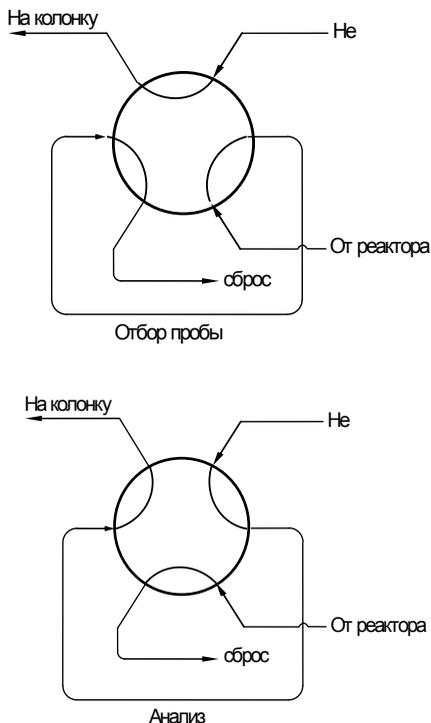


Рис. 2.1. Схема крана-дозатора на основе 6-портового крана

В момент поворота внутренней подвижной части крана из положения «отбор пробы» в положение «анализ» содержимое дозирующей петли вводится в хроматографическую колонку. Пробы жидкостей обычно вводят в хроматограф при помощи специального шприца, прокалывая резиновую мембрану в инжекторе, который находится непосредственно перед колонкой.

Насадочная колонка представляет собой стальной капилляр диаметром 4 мм и длиной 1–3 м. Она заполнена мелкими гранулами инертного материала, на поверхность которых нанесена неподвижная жидкая фаза. Колонка термостатируется при температуре выше точки плавления неподвижной фазы, через колонку движется газ-носитель. Попадая в колонку и перемещаясь по ней в токе газ-носителя, разделяемые вещества распределяются между неподвижной фазой и газом-носителем, образуя зоны (фракции), размеры

которых малы по сравнению с длиной колонки. Предполагается, что равновесие между веществом в подвижной и неподвижной фазе устанавливается очень быстро. Ясно, что скорость продвижения по колонке несорбирующегося вещества равна скорости движения газа-носителя. Скорость продвижения по колонке частично сорбирующегося вещества примерно равна произведению скорости газа-носителя на долю вещества в подвижной фазе. Поэтому время прохождения различных веществ через колонку неодинаково.

После разделения на колонке отдельные фракции смеси попадают в детектор, который выдаёт электрический сигнал, связанный с количеством вещества. В данной работе удобно использовать хроматограф, снабжённый детектором по теплопроводности (ДТП или катарометр). Чувствительным элементом катарометра является тонкая нить или спираль, обдуваемая газом-носителем и нагреваемая электрическим током. Электрическое сопротивление нити в ячейке детектора зависит от температуры, которая, в свою очередь, зависит от теплопроводности окружающего газа, изменяющейся, когда в потоке газа-носителя на выходе колонки появляется одна из фракций смеси. В качестве газа-носителя удобно брать гелий, поскольку его теплопроводность существенно выше, чем теплопроводность других газов и паров. За счёт этого обеспечивается высокая чувствительность практически ко всем детектируемым веществам, за исключением водорода. По техническим причинам обычно используют два потока гелия (рабочий и вспомогательный) и детектор с четырьмя ячейками, которые включаются по схеме электрического «моста». Температуры детектора и инжектора обычно устанавливают не ниже температуры колонки. Другим широко используемым детектором является пламенно-ионизационный детектор (ДИП). Для его работы нужны два дополнительных газа: воздух и водород. Чувствительность ДИП выше, чем ДТП, но сильно зависит от определяемого вещества.

2.2. Каталитическое дегидрирование спиртов

Дегидрирование спиртов в альдегиды или кетоны является широко известным промышленным процессом, который имеет важное практическое значение при получении веществ, используемых в косметической и фармацевтической отраслях. Дегидрирование изопропанола – это один из методов получения ацетона. Ацетон является сырьём для синтеза кетена, а последний – уксусного

ангидрида. Из ацетона получают метилизобутилкетон и другие вещества. Один из ценных продуктов переработки ацетона – бифенол А, который является, в свою очередь, сырьём для производства поликарбонатов, полиуретанов и эпоксидных смол. Кроме того, дегидрирование изопропанола удобный модельный процесс для изучения термодинамики и кинетики обратимой реакции и тестовая реакция для испытания каталитической активности.

Превращение изопропанола может происходить в трёх направлениях: 1) дегидрирование с образованием ацетона; 2) дегидратация с образованием пропилена; 3) дегидратация с образованием диизопропилового эфира. Обычно считается, что дегидрирование изопропанола происходит на сильных основных центрах, но некоторые исследователи полагают, что процесс катализируется комбинацией кислотных и основных центров, или редокс-центрами, и происходит по концертному механизму.

Медьсодержащие катализаторы представляют большой интерес для реакции дегидрирования, поскольку, кроме особенностей окислительно-восстановительных свойств, имеют высокую селективность и сравнительно недороги. Обычно для этих реакций требуются катализаторы с высоким содержанием меди. Самым известным катализатором является хромит меди со структурой типа шпинели.

Альтернативой меднохромовому катализатору (CuCr) является медно-кремниевый оксидный катализатор (CuSi) не содержащий хрома. Оксидные катализаторы получают методом термической обработки совместных гидроксосоединений. В случае катализатора CuCr предшественником является гидроксокарбонат меди-хрома со структурой типа стихтита, в случае катализатора CuSi – гидроксо-силикат меди. Некоторые характеристики этих катализаторов приведены в табл. 2.1.

Катализаторы первоначально находятся в оксидном состоянии.

Таблица 2.1

Характеристики медьсодержащих катализаторов

Образец	Весовая доля Cu	Фазовый состав до активации	Фазовый состав после активации	Размер частиц Cu ⁰ , нм	A _{уд} Cu ⁰ , м ² /г
Хромит меди (CuCr)	0,27	Шпинель CuCr ₂ O ₄	Cu ⁰ /CuCr ₂ O ₄	10–15	7
Меднокремниевый (CuSi)	0,45	Хризоколла*	Cu ⁰ /SiO ₂	3–8	24

*Хризоколла – гидроксосиликат меди типа минерала хризоколлы Cu₄H₄[Si₄O₁₀](OH)₈·nH₂O, представляет собой студенистый осадок рентгеноаморфный вплоть до 700 °С.

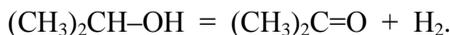
Катализатор перед использованием в реакции требует восстановительной активации в водороде или в водородсодержащем газе. Температуру активации определяют на основании результатов дифференциального термического анализа (ДТА) в водороде. Максимум экзотермического эффекта, соответствующего восстановлению ионов меди из хромита меди, находится при 200 °С, для восстановления меди из хризоколлы – при 185–190 °С. Полное завершение взаимодействия с водородом происходит в области 300 °С для обоих образцов. Активацию катализаторов в водородсодержащем газе необходимо проводить при температуре 300 °С в течение двух часов. Поскольку восстановление ионов меди водородом – процесс экзотермический, то во избежание локальных перегревов подъём температуры необходимо проводить с небольшой скоростью, не более 2 град/мин.

2.3. Лабораторная работа ГХ-1. Определение константы равновесия реакции дегидрирования изопропанола

При проведении реакции в проточном реакторе критерием установления равновесия является постоянство состава реакционной смеси на выходе из реактора при изменении скорости потока реакционной смеси, т.е. при изменении времени пребывания реакционной смеси в зоне реакции. Проточный реактор идеального вытеснения характеризуется тем, что можно пренебречь изменением состава реакционной смеси, проходящей через реактор, за счёт

перемешивания. Это позволяет рассматривать каждую порцию смеси, протекающую через реактор, как закрытую систему.

Реакция дегидрирования изопропанола на медно-хромовом или медно-кремниевом катализаторе исследуется при температурах 140, 130 и 120 °С или иных по указанию преподавателя:



Константа равновесия реакции равна

$$K_p = \frac{P_{\text{ac}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{cn}} \cdot P^0} = \frac{P_{\text{ac}} \cdot (P_{\text{ac}} + P_{\text{H}_2}^0)}{P_{\text{cn}} \cdot P^0}, \quad (2.1)$$

где P_{ac} и P_{cn} – давление паров ацетона и спирта в смеси продуктов реакции (СПР); $P_{\text{H}_2}^0$ и P_{H_2} – давление водорода в исходной реакционной смеси (ИРС) и СПР, P^0 – давление, соответствующее стандартному состоянию, т. е. 1 бар. Для упрощения расчётов можно считать, что концентрация спирта и ацетона в ИРС и СПР пропорциональна площади хроматографических пиков, различием калибровочных коэффициентов для ацетона и изопропанола можно пренебречь, так как они близки.

Целью лабораторной работы является определение константы равновесия K_p при трёх температурах в указанном преподавателем диапазоне; определение $\Delta_r H^0$ реакции; расчёт $\Delta_r H^0$ и K_p по справочным данным.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- экспериментальная установка;
- весы;
- кварцевый или стеклянный U-образный реактор;
- воронка для загрузки реактора;
- газовые баллоны с гелием и смесью 10% водорода в гелии;
- компьютер;
- меднохромовый или меднокремниевый катализатор (100 мг);
- изопропанол.

Устройство установки

Схема установки показана на рис. рис. 2.2. Установка состоит из следующих основных узлов и систем:

- система дозирования газа (около 10 % водорода в гелии);
- система дозирования паров жидкости (паров изопропанола);
- блок реактора;
- система хроматографического анализа;
- система коммуникаций и термошкаф;
- система управления и сбора данных;
- компьютер.

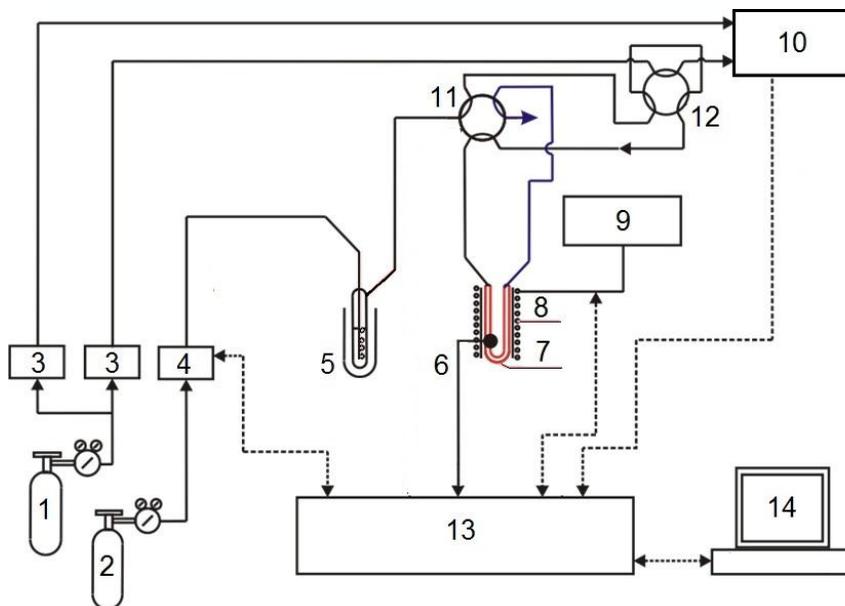


Рис. 2.2. Схема каталитической установки: 1, 2 – баллоны с He и смесью (10 % H_2 + He); 3 – регулятор потока; 4 – MFC; 5 – сатуратор с изопропанолом; 6 – термопара; 7 – реактор; 8 – печь; 9 – регулятор температуры; 10 – хроматограф; 11 – 6-портовый кран 1; 12 – 6-портовый кран 2; 13 – система управления и сбора данных; 14 – компьютер

Система дозирования газа, который необходим для транспорта паров изопропанола, состоит из баллона со смесью около 10 % водорода в гелии, редуктора и регулятора расхода газа, в качестве которого используется mass-flow-controller (MFC). По-русски это устройство называют так же: масс-флоу-контроллер. Принципиальная схема одной из возможных конструкций приведена на рис. 2.3.

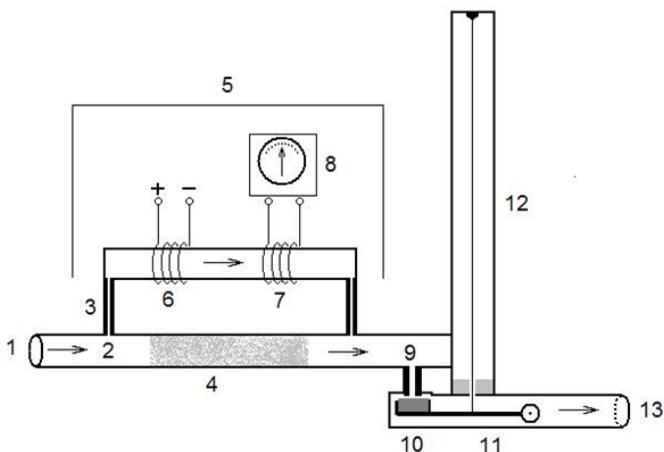


Рис. 2.3. Принципиальная схема МФС: 1 – вход газа; 2 – делитель потока; 3 – капилляр; 4 – пневматическое сопротивление; 5 – измеритель расхода, через который идёт небольшая часть газа; 6 – нагревательная катушка; 7 – катушка; 8 – измеритель электрического сопротивления; 9 – сопло; 10 – резиновый диск; 11 – рычаг; 12 – нагреваемая нить; 13 – выход газа

В измерителе расхода 5, куда ответвляется небольшая часть регулируемого потока, происходит перенос тепла от нагревателя 6 к катушке 7. В результате этого изменяется её электрическое сопротивление, что используется для создания управляющего сигнала. Исполнительный механизм состоит из сопла 9 и резинового диска 10, перемещающегося относительно сопла электромагнитным клапаном или механическим устройством. На схеме, показанной на рис. 2.3, регулировка объёмной скорости газа обеспечивается изменением температуры нити 12. В исходном состоянии нить холодная, резиновый диск 10 плотно прижат к соплу 9 и газ через МФС не проходит. При нагреве нить удлиняется, и газ начинает проходить через регулятор потока. Величина расхода газа задаётся при помощи компьютера. При использовании МФС нужно учесть, что этот регулятор требует предварительной калибровки, которая будет различной для разных газов.

Система дозирования паров жидкости, используемая в работе, выполнена на основе сатуратора. Газ после МФС барботируется через изопропанол, затем проходит холодильник, который поддерживается при постоянной температуре 0 °С. Пары изопропанола в токе газа поступают в реактор.

Блок реактора состоит из проточного реактора идеального вытеснения и печи с принудительной циркуляцией воздуха. Печь связана с регулятором температуры. Температура измеряется термопарой.

Система хроматографического анализа выполнена на базе хроматографа с насадочной колонкой и детектором по теплопроводности. Ввод пробы, запись и обработка хроматограммы осуществляются с помощью компьютера.

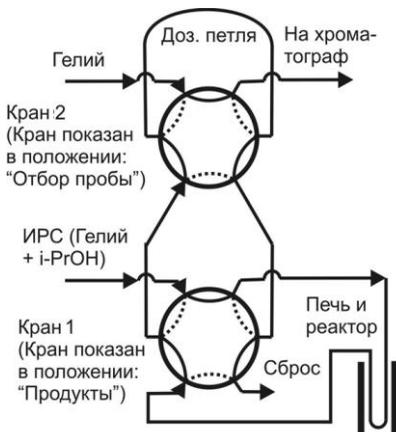


Рис. 2.4. Система кранов

к противоположным портам крана 2. Подобно этому капилляры, соединяющие кран 2 с краном 1, также подсоединены к противоположным портам крана 1, т. е. в обоих случаях используется принцип крана-дозатора.

Порядок работы

Включить хроматограф и установку, как указано в инструкции к ним. Задать температуру реактора 120 °С или иную указанную преподавателем. Задать поток реакционной смеси $u = 1$ мл/с. Выполнить один раз анализ ИРС и дважды – анализ СПР.

Повторить измерения при нескольких значениях потока реакционной смеси и трёх температурах. Определить площади хроматографических пиков ацетона и изопропанола $S_{\text{ац}}$ и $S_{\text{сп}}$ при анализе ИРС и СПР. Результаты занести в табл. 2.2.

Система коммуникаций состоит из двух 6-портовых кранов. Кран 1 позволяет выбрать объект анализа: исходная реакционная смесь (ИРС) или смесь продуктов реакции (СПР). Кран 2 является краном-дозатором и служит для ввода пробы в хроматограф. Для большей наглядности система двух 6-портовых кранов выделена из схемы установки и показана отдельно на рис. 2.4. Обратите внимание, что дозирующая петля присоединена

Таблица 2.2

Результаты измерений при температуре ____ °С

T = ____	ИРС		СПР 1		СПР 2	
<i>и</i> , мл/с	$S_{\text{ац}}^0$	$S_{\text{сп}}^0$	$S_{\text{ац}}$	$S_{\text{сп}}$	$S_{\text{ац}}$	$S_{\text{сп}}$
1,0						
0,5						
...						

Обработка результатов

Для расчёта константы равновесия реакции дегидрирования необходимо знать концентрацию изопропанола и водорода в исходной смеси и продуктах реакции. Изменением объёма реакционной смеси при протекании реакции можно пренебречь, поскольку концентрация спирта в ИРС мала.

Давление паров спирта в исходной смеси может быть найдено по известной температуре сатуратора $T_{\text{сат}} = 0$ °С, если воспользоваться справочными данными о зависимости давления паров изопропанола от температуры, приведёнными в табл. 2.3. Значение давления паров при температуре сатуратора можно рассчитать, используя уравнение Клаузиуса – Клапейрона.

Таблица 2.3

Зависимость давления пара изопропанола от температуры

<i>P</i> мм рт.ст.	1	10	40	100	760
<i>T</i> °С	-26,1	2,4	23,8	39,5	82,5

Зная площадь пика спирта в исходной смеси $S_{\text{сп}}^0$ и давление паров спирта в бар в исходной смеси $P_{\text{сп}}^0$, можно определить калибровочный коэффициент $f = P_{\text{сп}}^0 / S_{\text{сп}}^0$ и использовать его для расчёта давления паров спирта и ацетона в продуктах реакции. Небольшим различием между калибровочными коэффициентами для спирта и ацетона можно пренебречь.

Если система не достигла равновесного состояния, то величина, вычисленная по уравнению (2.1), не есть константа равновесия. В этом случае её называют произведением реакции. При увеличении времени контакта реагентов с катализатором произведение реакции стремится к константе равновесия. Таким образом, для определения K_p нужно знать начальное давление паров спирта и исследовать зависимость степени превращения от времени контакта. Если

равновесие достигнуто, то степень превращения не должна зависеть от времени контакта. Если имеется слабая зависимость, нужно экстраполировать P_{ac} и P_{cn} к нулевой скорости потока. Рассчитанные давления компонентов ИРС и СПР, также значения константы равновесия при трёх температурах, занести в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Состав ИРС и СПР (давления указаны в бар) и значения K_p

$T, ^\circ C$	ИРС			СПР			K_p
	P_{ac}	P_{cn}	P_{H_2}	P_{ac}	P_{cn}	P_{H_2}	
140	–						
130	–						
120	–						

После расчёта констант равновесия K_p при трёх температурах следует построить график зависимости $\ln K_p$ от $1000/T$ и найти стандартную энтальпию реакции $\Delta_r H^\circ$. Полученные значения K_p и $\Delta_r H^\circ$ следует сопоставить с их значениями, рассчитанными по справочным данным. При расчёте рекомендуется использовать метод Тёмкина – Шварцмана и уравнение Кирхгофа.

Отчёт о работе должен содержать:

- полученные данные в виде табл. 2.2 и 2.4;
- график в координатах $\ln(K_p) - 1000/T$;
- экспериментальное значение стандартной энтальпии реакции $\Delta_r H^\circ$;
- значение стандартной энтальпии реакции $\Delta_r H^\circ$, рассчитанное по справочным данным при температуре реакции.

Контрольные вопросы

1. Схема экспериментальной установки. Нарисуйте схему, включающую реактор и 6-ходовые краны.
2. Масс-флоу-контроллер, принцип работы.
3. Газовая хроматография, устройство хроматографа.
4. Определение константы равновесия химической реакции из опытных данных.
5. Расчёт константы равновесия по справочным данным.
6. Расчёт стандартной энтальпии реакции $\Delta_r H^\circ$.

7. Расчёт равновесного состава на примере реакции дегидрирования изопропанола при постоянном давлении без учёта и с учётом изменения числа частиц в ходе реакции.

Библиографический список

1. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: Транслит, 2009. 528 с.

3. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. КАЛОРИМЕТРИЯ

3.1. Калориметрия и термический анализ

Термины «калориметрия» и «термический анализ» являются собирательными названиями для совокупности большого числа различных методов и методик. В настоящее время наиболее подробно эта область знаний описана в фундаментальном пятитомнике «Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry», вышедшем недавно в издательстве Elsevier под общей редакцией Патрика К. Галлагхера [1]. В этой книге даётся следующее краткое определение [2].

Термин «термический анализ» (ТА) означает анализ изменений свойств исследуемого образца, связанных с приложенным температурным воздействием. Термин «калориметрия» означает измерение теплоты.

(Thermal Analysis (TA) means the analysis of a change in a sample property, which is related to an imposed temperature alteration. Calorimetry means the measurement of heat.)

ИСТАС (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) даёт следующее определение:

Термический анализ (ТА) – группа методов (методик), в которых свойство образца, находящегося в контролируемой атмосфере, отслеживается в зависимости от времени или температуры в условиях, когда температура программируется.

(Thermal Analysis (TA): A group of techniques in which a property of the sample is monitored against time or temperature while the temperature of the sample, in a specified atmosphere, is programmed.)

В обоих определениях слово «анализ» означает нечто большее, чем просто мониторинг, а именно обозначает как эксперименталь-

ный процесс, так и процедуру извлечения результатов из непосредственно полученных данных.

В соответствии с этими определениями, исследования, проводимые при постоянной температуре, не относятся к термическому анализу. Калориметрические измерения могут проводиться как в условиях программирования температуры, так и при постоянной температуре.

Целью калориметрических исследований является измерение теплоёмкостей и тепловых эффектов. Типичные примеры – измерение теплоты растворения, теплоты сгорания, теплоты фазового перехода. Набор свойств, изучаемых методами термического анализа, гораздо шире. Это, например, разница температур образца и эталона (дифференциальный термический анализ, DTA), масса (термогравиметрия, TG), геометрические размеры (термомеханический анализ, TMA) и многое другое. Дифференциальная сканирующая калориметрия также может быть отнесена к области термического анализа. С другой стороны, многие калориметрические методы исследования подразумевают измерения при фиксированной температуре и по этой причине их не относят к области термического анализа. Одним из этих методов является импульсная изотермическая калориметрия.

Существует несколько основных конструкций калориметров. Среди изотермических калориметров различают приборы, предназначенные для измерения суммарного количества теплоты, выделяющейся в процессе от его начала до завершения и калориметры для измерения тепловой мощности, т. е. скорости выделения или поглощения тепла (калориметры теплового потока).

Именно калориметры теплового потока наиболее пригодны для исследований методом импульсной калориметрии. Нужно заметить, что термин «импульсная калориметрия» используют для обозначения двух различных методик:

- измерение подъёма температуры при быстром нагреве образца вспышкой лазера или импульсом электрического тока;
- измерение выделения/поглощения тепла при взаимодействии твёрдого образца с импульсом реакционноспособного газа, введённого в поток инертного газа, непрерывно протекающего через реактор с образцом.

Последний метод называют также методом импульсного термического анализа (PulseTA) [3], что несколько противоречит классификации, согласно которой термический анализ подразумевает исследование некоторого свойства образца в процессе изменения его температуры.

В области гетерогенного катализа термин «импульсный метод» является вполне устоявшимся и означает, что речь идёт об изучении процессов, протекающих после подачи на образец порции реагента или смеси газообразных реагентов. При этом отслеживается изменение химического состава пропущенной порции газа или изменение состояния катализатора или то и другое.

3.2. Калориметрия теплового потока

Калориметр теплового потока является неадиабатическим калориметром, т. е. тепло, выделившееся в образце, быстро передаётся к окружающей среде, в качестве которой выступает печь, содержащая ячейку с образцом.

Чувствительным элементом калориметра теплового потока является датчик теплового потока – флюксметр. Флюксметр состоит из нескольких сот термопар.

Термопара – это два металлических проводника, находящиеся в контакте друг с другом. Место контакта обычно называют спаем, хотя фактически соединение достигается путём сварки. Между проводниками из различных металлов, приведёнными в контакт, возникает разность потенциалов, величина которой зависит от температуры в месте контакта.

Контактную разность потенциалов не удаётся измерить, если просто подключить концы термопары к милливольтметру. Как видно из рис. 3.1, при этом возникает ещё одна точка контакта медь – константан. Если температуры в точках 1 и 2 одинаковы, то эффекты, возникающие в этих соединениях, будут равны по величине, но противоположны по направлению и в результате компенсируются. Точка контакта медь – медь, обозначенная светлым кружком, очевидно, не играет роли в данном случае.

Если температуры спаев различны, то разности потенциалов, возникающие в точках 1 и 2, компенсируются не полностью и между концами термопары появляется напряжение, зависящее от температур спаев (рис. 3.2).

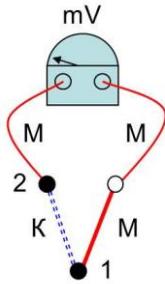


Рис. 3.1. Термопара медь (М) – константан (К) подключена к вольтметру медными проводами

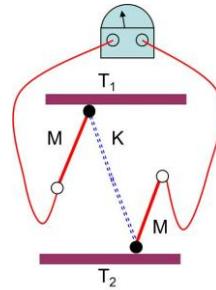


Рис. 3.2. Дифференциальная термопара медь – константан

Датчик калориметра Кальве состоит из двух коаксиальных трубок, между которыми расположены кольца, каждое из которых содержит 12 термопар (рис. 3.3). Тепловой эффект, подлежащий измерению, возникает внутри центральной трубки, где располагается исследуемый образец.

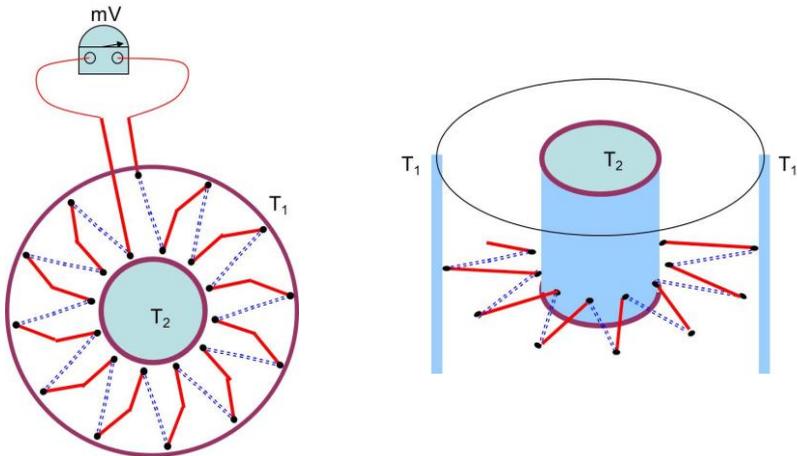


Рис. 3.3. Батарея из 12 термопар, установленная между двумя коаксиальными трубками с температурами T_1 и T_2 . Вид сверху и сбоку

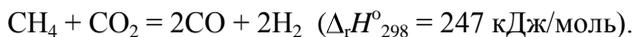
Датчик в калориметре теплового потока состоит из 10–15 таких колец и носит название флюксметр.

В соответствии с названием, дифференциальный калориметр снабжён двумя флюксметрами, находящимися в одном общем нагреваемом блоке. Внутри каждого флюксметра в цилиндрической трубке, выполненной из инертного газоплотного материала, располагаются тигли или проточные реакторы с образцами. Один из них является исследуемым образцом, другой – эталоном, не подверженным каким-либо превращениям.

Существенной особенностью калориметров этого типа является то обстоятельство, что ни сам образец, ни окружающая его газовая среда не находятся в контакте с термопарами. В результате становится возможным исследование тепловых эффектов химических реакций и процессов адсорбции/десорбции в проточном варианте. Для анализа состава газовой фазы при этом может использоваться хроматограф.

3.3. Измерение тепловых эффектов реакции углекислотной конверсии метана

Углекислотная конверсия метана (УКМ) – один из способов получения синтез-газа [4]:



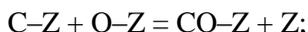
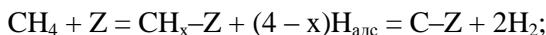
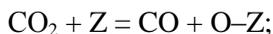
Этот процесс имеет большие перспективы промышленного применения. Вместе с тем, реакция УКМ, в силу своей относительной простоты, может использоваться в учебных целях для иллюстрации возможностей применения метода импульсной калориметрии. Все компоненты исходной реакционной смеси и продукты реакции являются газами, что значительно облегчает их количественное определение методом газовой хроматографии и максимально упрощает конструкцию применяемого оборудования.

Для проведения реакции углекислотной конверсии так же, как и для паровой конверсии, используют катализаторы, состоящие из двух компонентов: металлического и оксидного. Эти составляющие ответственны за две ключевые стадии: на металле адсорбируется и активируется метан, на оксиде – диоксид углерода [5].

Наиболее активными катализаторами реакции углекислотной конверсии метана являются металлы VIII группы: Co, Ni, Pt, Rh, Ru, Pd, Ir. Основной оксидной составляющей катализатора могут быть

CeO₂ и ZrO₂, промотированные добавками Pr, Sm, Gd, обладающие высокой подвижностью кислорода.

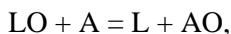
Механизм реакции на большинстве катализаторов включает в себя диссоциативную адсорбцию CH₄ и CO₂, разложение CH₄ до C или CH_x и взаимодействие образовавшихся частиц с адсорбированным O:



При рассмотрении кинетики и механизма УКМ часто обращают внимание на схожесть с механизмом паровой конверсии метана. Протекание реакции в направлении образования H₂ и CO в значительной степени определяется прочностью связи O-Z.

Прочность связи кислорода катализатора

Стадийный окислительно-восстановительный (ОВ) механизм был впервые предложен Марсом и ван Кревеленом для описания окисления углеводородов на нанесённом ванадийсодержащем катализаторе (V-Mo-P/Al₂O₃) [6]. В дальнейшем было показано, что многие другие окислительные реакции и, в частности, реакция УКМ на некоторых катализаторах, протекают по ОВ механизму. В простейшем случае этот механизм можно представить следующей схемой



В первой стадии окисленный фрагмент LO на поверхности восстанавливается молекулой реагента А с образованием продукта АО. Во второй стадии восстановленный фрагмент L окисляется кислородом из газовой фазы.

Свойства оксидных катализаторов зависят от реакционной способности активных форм кислорода, которая определяет активность катализатора и селективность процесса. Одна из важнейших характеристик катализатора – энергия связи кислорода в составе оксида. Для проведения селективного окисления она должна быть выше 250 кДж/(моль O₂).

Методы оценки энергии связи кислорода могут быть разделены на прямые и непрямые. Непрямые методы – термопрограммируемая десорбция (ТПД) кислорода и термопрограммируемая реакция (ТПР). Прямое определение термических эффектов хемосорбции кислорода может быть проведено с использованием калориметрических измерений. Методы ТПД и ТПР позволяют определить температуры десорбции различных кислородных форм. Однако они не всегда позволяют разделить энергетические эффекты и другие факторы, определяющие температурные интервалы регистрируемых процессов. Кроме того, метод ТПД больше применим для слабосвязанных форм кислорода. Калориметрия – универсальный метод, подходящий также и для прочносвязанного кислорода.

3.4. Лабораторные работы

Целью группы лабораторных работ КЛ-1(А–В) является определение теплового эффекта реакции УКМ, её отдельных стадий, и расчёт энергии связи кислорода оксидного катализатора.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- калориметр теплового потока;
- проточный реактор с пористой перегородкой;
- газовый хроматограф;
- аналитические весы, пинцет, шпатель;
- система коммутации газовых потоков (рис.4);
- баллоны с He и смесями: O₂/He, CO₂/He, CO/He, CH₄/He и (CO₂ + CH₄)/He; концентрация O₂, CO₂, CO, и CH₄ в He 5–7%;
- образец исследуемого катализатора.

Описание экспериментальной установки

В лабораторных работах, используется проточный калориметр теплового потока, работающий в изотермических условиях.

Метод импульсной калориметрии (или метод PulseTA) состоит во введении небольшого количества реакционной смеси в поток инертного газа-носителя и определении состава продуктов и энтальпии процесса, протекающего при взаимодействии реагентов с исследуемым образцом. Схема установки показана на рис. 3.4.

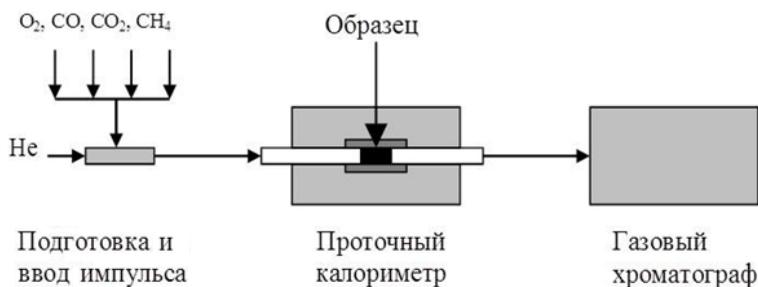


Рис. 3.4. Принципиальная схема импульсной калориметрической установки

При использовании калориметра в составе импульсной установки с хроматографическим анализом образец находится в трубчатом кварцевом реакторе с пористой перегородкой, расположенном в рабочем канале калориметра. В канале сравнения устанавливается пустой реактор или реактор с инертным материалом. Масс-флоу-контроллеры формируют четыре потока гелия: He I и He II для работы хроматографа, транспортный поток He III, протекающий через рабочий канал калориметра и поток, протекающий через канал сравнения. Все потоки гелия очищаются на колонках с цеолитом, охлаждаемых до температуры жидкого азота.

Схема системы коммутации газовых потоков показана на рис. 3.5. Исходная реакционная смесь (ИРС) через регулятор расхода подаётся из баллона на кран № 2, который позволяет выбрать проточный или импульсный способ подачи ИРС. Для ввода импульсов ИРС в поток гелия III используются краны № 3 и № 4.

Смесь продуктов реакции (СПР) концентрируется в двух низкотемпературных ловушках, установленных на кранах № 5 и № 6 (последняя ловушка заполнена цеолитом), и вводится в хроматограф при нагревании ловушек.

Градуировка калориметра теплового потока в силу его конструктивных особенностей слабо зависит от свойств образца. Базовая калибровка выполняется на заводе-изготовителе.

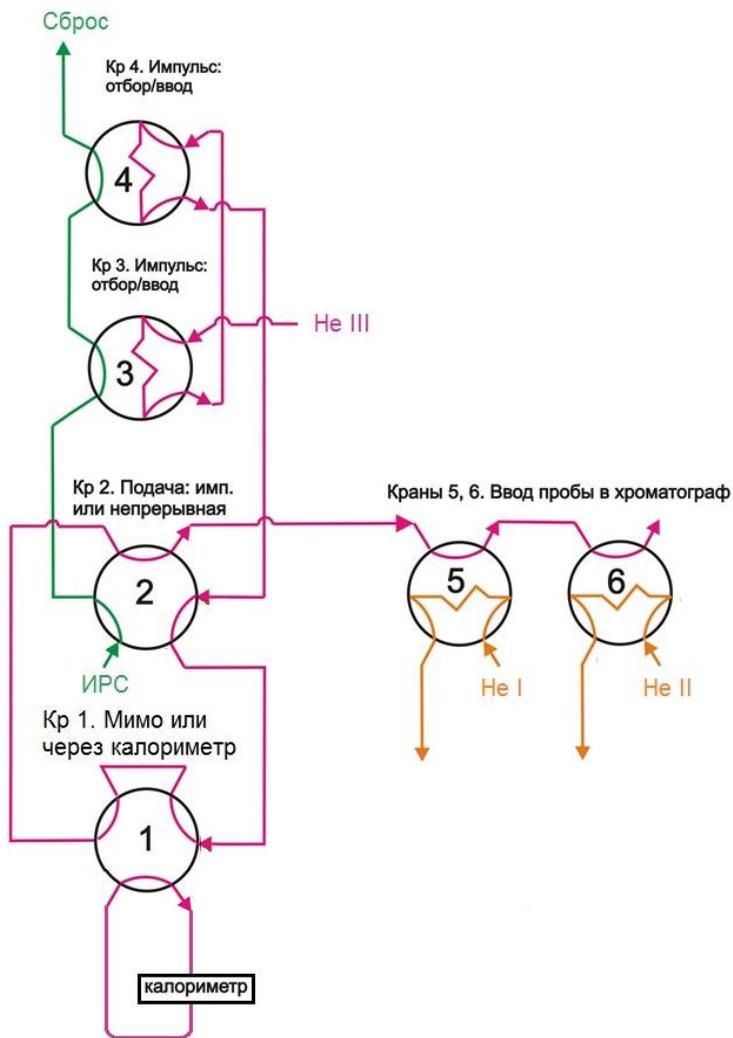


Рис. 3.5. Газовая схема системы коммутации потоков. Краны: 1 – подача гелия через калориметр или мимо калориметра; 2 – импульсная или непрерывная подача реагента на калориметр; 3 и 4 – два кранодозатора с объёмом дозирующей петли 1 и 5 мл; 5, 6 – ввод продуктов реакции в хроматограф

3.4.1. Работа Кл-1А. Определение энтальпии реакции углекислотной конверсии метана

Целью работы является определение энтальпии реакции УКМ и сравнение её со значением, рассчитанным по справочным данным.

Подготовка опыта

При выполнении работы могут использоваться различные катализаторы УКМ. Указанные далее условия проведения лабораторной работы соответствуют использованию образца катализатора 1,6 % Pt/Pr_{0,3}Ce_{0,35}Zr_{0,35}O₂.

Взвесьте на аналитических весах навеску катализатора массой около 80 мг. Загрузите её в проточный реактор с пористой перегородкой, устанавливаемый в рабочий канал калориметра.

В реактор, устанавливаемый в канал сравнения, загрузите навеску корунда такой же массы. Установите реакторы в каналы калориметра. Включите хроматограф и калориметр.

Для того, чтобы стандартизировать исходное состояние образца, проводится его предварительная тренировка. Образец нагревают со скоростью 10 К/мин до заданной температуры около 700 °С в потоке смеси кислород/гелий, выдерживают 30 мин в этой смеси и затем в потоке гелия. Время тренировки в чистом гелии может быть увеличено до достижения постоянного значения теплового потока регистрируемого калориметром.

При выполнении описанных ниже лабораторных работ проводится аналогичная процедура стандартизации состояния катализатора.

Выполнение опыта

При подаче на катализатор Pt/PrCeZr, находящийся в окисленном состоянии, первых импульсов смеси (CO₂ + CH₄)/He реакция УКМ не идёт. Наблюдается окисление метана кислородом катализатора до CO₂ и воды, в первом импульсе реакция протекает с выделением тепла (экзо-эффект) или с небольшим поглощением тепла (эндо-эффект). По мере восстановления катализатора экзо-эффект сменяется на эндо-эффект, образование CO₂ уменьшается, начинается образование СО. При дальнейшем восстановлении катализатора начинается реакция УКМ. Тепловой эффект приближается к значению 261 кДж/моль, если не происходит побочных

реакций. Возможное поведение теплоты реакции при подаче серии импульсов показано на рис. 3.6.

Подачу импульсов ИРС прекращают после достижения низменного значения состава продуктов реакции и одинаковой величины теплового эффекта после каждого импульса. Это говорит об установлении стационарного состояния катализатора в реакции УКМ.

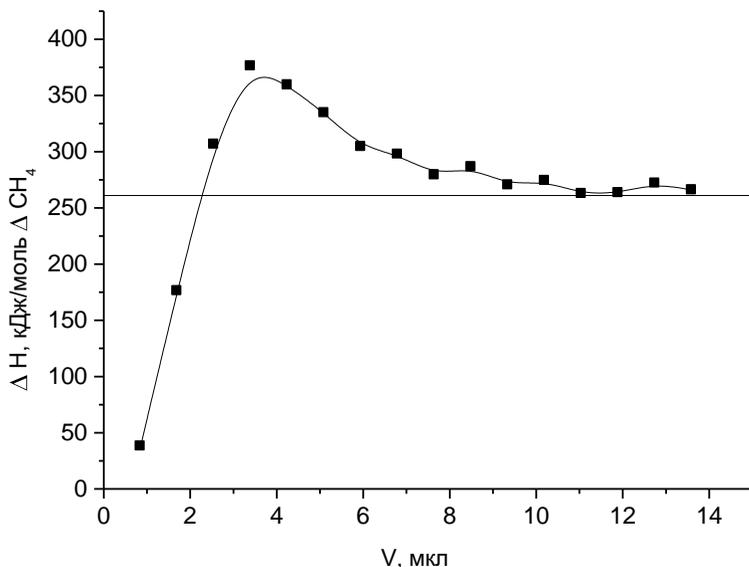


Рис. 3.6. Зависимость теплоты реакции от объема пропущенной реакционной смеси при подаче импульсов (7 % CH_4 + 7 % CO_2)/He на Pt/PrCeZr катализатор при 700 °С после окислительной тренировки, каждая точка соответствует одному импульсу смеси (1 мл)

Обработка данных

Программа для работы с хроматографом позволяет рассчитать площади пиков. Калибровочные коэффициенты для пересчёта площади пиков в число молей каждого реагента и продукта должны быть определены заранее.

Тепловые эффекты рассчитывают путём интегрирования пиков на кривых зависимости теплового потока от времени. Используют

штатную программу калориметра или переносят данные в какую-либо иную программу, например в Origin. Вычисляют энтальпию реакции в кДж/(моль ΔCH_4). Определяют значение энтальпии реакции УКМ при достижении стационарного состояния катализатора.

Степень восстановленности катализатора в стационарном состоянии относительно исходного окисленного состояния можно определить, зная состав ИРС и СПР и рассчитывая количество кислорода удаляемого из катализатора в каждом импульсе.

Отчёт о работе должен содержать:

- сведения об использованном катализаторе, о составе газовых смесей и о температуре проведения реакции;
- графики зависимости величины теплового эффекта и состава продуктов реакции от номера импульса;
- данные о соблюдении баланса по углероду;
- определённое экспериментально значение энтальпии реакции УКМ и её сравнение с величиной, рассчитанной по справочным данным;
- степень восстановленности катализатора в стационарном состоянии относительно исходного окисленного состояния выраженная в моль O_2 на 1 г катализатора или других единицах.

3.4.2. Работа Кл-1Б. Определение энергии связи кислорода катализатора реакции УКМ в стационарном состоянии

Для определения энергии связи кислорода нужно измерить тепловой эффект хемосорбции кислорода на катализаторе. Энергия связи кислорода зависит от степени восстановленности и наибольший интерес представляет её значение для стационарного состояния катализатора УКМ, измеряемое при температуре проведения реакции. При этом выбор молекулярного кислорода в качестве адсорбтива не является оптимальным, поскольку в этих условиях импульсы кислорода, подаваемые на катализатор, полностью поглощаются. В результате измеряется средний тепловой эффект окисления тонкого слоя катализатора на большую глубину, в то время как необходимо измерять дифференциальную теплоту хемосорбции. Поэтому целесообразно использовать в качестве адсорбтива более мягкий окислитель, например, CO_2 .

Таким образом, задача сводится к измерению теплового эффекта одной из стадий реакции УКМ, а именно стадии окисления катализатора диоксидом углерода. Тепловой эффект взаимодействия катализатора с другим компонентом реакционной смеси – метаном – также может быть использован для расчёта энергии связи кислорода.

Работа может выполняться, как продолжение работы Кл-1А или независимо от неё.

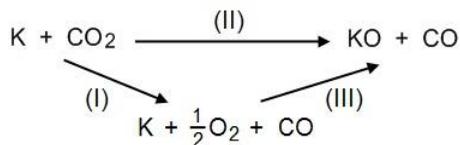
Целью работы является определение энергии связи кислорода при стационарном состоянии катализатора реакции УКМ.

Порядок выполнения работы

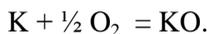
Выполните подготовку опыта и обработайте катализатор серией импульсов ИРС, как описано в работе Кл-1А.

Для определения энергии связи кислорода в катализаторе, доведённого до стационарного состояния импульсами реакционной смеси, подайте на него 3–4 импульса смеси CO_2/He . Происходит окисление катализатора диоксидом углерода и образование монооксида углерода в газовой фазе. Для определения количества образовавшегося CO и прореагировавшего CO_2 используется хроматографический анализ, тепловой эффект реакции измеряется калориметрически.

При расчёте энергии связи кислорода можно использовать следующую схему

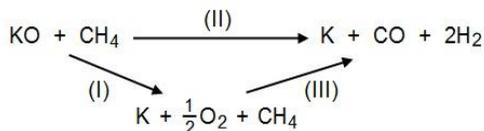


Здесь KO и K – окисленное и восстановленное состояние катализатора. Тепловой эффект стадии (I) рассчитывается по справочным данным, тепловой эффект стадии (II) измеряется экспериментально. Энергия связи кислорода рассчитывается в кДж/(моль O_2), используя закон Гесса, как взятый по модулю тепловой эффект реакции



Другой возможный способ определения энергии связи кислорода катализатора связан с использованием не окислительных, а восстановительных импульсов. Порядок выполнения работы в этом случае отличается тем, что на катализатор, доведённый до стациона-

нарного состояния, вместо импульсов CO_2/He подаются импульсы смеси CH_4/He . При расчёте энергии связи кислорода используется схема



Тепловой эффект стадии (III) рассчитывается по справочным данным, тепловой эффект стадии (II) измеряется экспериментально. Применение закона Гесса даёт энергию связи кислорода катализатора, как тепловой эффект стадии (I), взятый по модулю.

Обработка полученных данных позволяет сопоставить тепловые эффекты отдельных стадий реакции и тепловой эффект стационарно протекающей реакции УКМ. При глубоком восстановлении катализатора метаном можно проследить за переходом от превращения метана по реакции с образованием CO , к превращению с образованием поверхностных продуктов уплотнения.

Отчёт о работе должен содержать:

- сведения об использованном катализаторе, о составе газовых смесей и о температуре проведения реакции;
- графики зависимости величины теплового эффекта и состава продуктов реакции от номера импульса;
- данные о соблюдении баланса по углероду и водороду;
- измеренное значение теплового эффекта при взаимодействии катализатора с импульсами CO_2 или CH_4 ;
- рассчитанное значение энергии связи кислорода катализатора, доведённого до стационарного состояния в реакции УКМ.

3.4.3. Работа Кл-1В. Определение энергии связи кислорода катализатора при его восстановлении

Целью работы является определение энергии связи кислорода катализатора реакции УКМ в зависимости от степени его восстановленности.

Подготовка опыта

Выполните подготовку опыта, как описано в работе Кл-1А. Проводится только окислительная тренировка образца катализатора, импульсы реакционной смеси подавать не нужно.

Порядок выполнения работы

Подавайте на катализатор импульсы смеси СО/Не. Происходит восстановление катализатора монооксидом углерода и образование диоксида углерода в газовой фазе. По мере восстановления образца эндо-эффект увеличивается, а степень превращения СО уменьшается. Желательно продолжать опыт, пока степень восстановленности катализатора не приблизится к значению, отвечающему стационарному состоянию катализатора в реакции УКМ.

Для каждого импульса рассчитайте энергию связи кислорода катализатора, как описано в работе Кл-1Б.

Отчёт о работе должен содержать:

- сведения об использованном катализаторе, о составе газовых смесей и о температуре проведения реакции;
- графики зависимости величины теплового эффекта и состава продуктов реакции от номера импульса;
- данные о соблюдении баланса по углероду;
- график зависимости энергии связи кислорода катализатора от степени его восстановленности (от количества удалённого кислорода, рассчитанного как доля от общего количества кислорода катализатора, или выраженного в монослоях);
- рассчитанное значение энергии связи кислорода катализатора, доведённого до стационарного состояния в реакции УКМ.

Контрольные вопросы

- 1) Термический анализ и калориметрия. Основные понятия и определения.
- 2) Импульсная калориметрия.
- 3) Устройство калориметра теплового потока.
- 4) Углекислотная конверсия метана (УКМ):
- 5) Метод определения энергии связи кислорода катализатора УКМ с использованием закона Гесса.
- 6) Метод определения тепловых эффектов отдельных стадий процесса УКМ.

Библиографический список

1. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. Series editor P. K. Gallagher. Elsevier, 1998–2008. V. 1–5.
2. *Hemminger W., Sarge S. M.* Definitions, nomenclature, terms and literature. In: *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. Series editor P. K. Gallagher. Elsevier, 1998. V. 1. P. 1.
3. *Maciejewski M., Baiker A.* Pulse Thermal analysis. In: *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. Series editor P. K. Gallagher. Elsevier, 2008. V. 5. P. 93.
4. *Арутюнов В. С., Крылов О. В.* Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998.
5. *Крылов О. В.* Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // *Российский химический журнал*. 2000. Т. 44. № 1. С. 19–33.
6. Mars P., van Krevelen D. W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts // *Chem. Eng. Sci.* 1954. V. 3. P. 41–59.

4. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

4.1. Оптическая спектроскопия

Спектроскопия (от лат. *spectrum* – «представление, образ», и греч. *σκοπέο* – «наблюдение») находит широчайшее применение в научной и практической деятельности. В аналитических целях она используется для идентификации химических соединений и определения концентрации веществ в растворах или смесях. Применение оптической спектроскопии к задачам физической химии позволяет изучать строение и энергетические свойства молекул, исследовать равновесия, в том числе кислотно-основные, кинетику химических реакций и т. д. Объектами спектроскопических исследований могут являться вещества в любых агрегатных состояниях.

Поглощение кванта электромагнитной энергии приводит к тому, что система (атом, молекула, ион, радикал и т. д.) переходит из основного состояния в возбуждённое. Величина кванта поглощённой энергии определяется разностью энергий конечного и начального состояний системы:

Излучение можно характеризовать как энергией (кДж/моль) и интенсивностью (Вт/м^2), так и чисто волновыми параметрами: длиной волны λ (нм), частотой ν (Гц), волновым числом ω (см^{-1}). Классификация областей электромагнитного излучения в зависимости от его спектральных характеристик приведена в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Классификация областей электромагнитного спектра

Область спектра	Спектральные характеристики	
	λ , нм	ν , см^{-1}
Вакуумный ультрафиолет	10–200	$5 \cdot 10^4$ – 10^6
Ультрафиолет	200–400	$2,5 \cdot 10^4$ – $5 \cdot 10^4$
Видимая	400–750	$1,3 \cdot 10^4$ – $2,5 \cdot 10^4$
Ближняя инфракрасная	750– $2,5 \cdot 10^4$	400– $1,3 \cdot 10^4$
Далекая инфракрасная	$2,5 \cdot 10^4$ – 10^6	10–400

Способность вещества поглощать свет от внешнего источника обычно характеризуется *оптической плотностью*. Оптическая плотность (D), по определению, есть мера непрозрачности вещества, равная десятичному логарифму отношения интенсивности излучения, падающего на слой вещества (I_0), к интенсивности излучения, прошедшего через вещество (I):

$$D = \lg I_0/I .$$

Зависимость D от длины волны или волнового числа называют *спектром поглощения* данного вещества. После прохождения белого света через вещество его спектральный состав изменяется, что воспринимается глазом как окраска образца (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Соответствие λ поглощаемого света и окраски вещества

Интервал λ поглощаемого света, нм	Цвет поглощаемого света	Цвет прошедшего света
400–440	Фиолетовый	Жёлто-зелёный
440–480	Синий	Жёлтый
480–490	Зеленовато-голубой	Оранжевый
490–500	Голубовато-зелёный	Красный
500–560	Зелёный	Пурпурный
560–580	Жёлто-зелёный	Фиолетовый
580–595	Жёлтый	Синий
595–610	Оранжевый	Зеленовато-голубой
610–680	Красный	Голубовато-зелёный
680–750	Пурпурный	Зелёный

4.1.1. Основной закон спектроскопии

В основе всех количественных измерений в спектроскопии лежит *закон Бугера – Ламберта – Бэра*, который связывает способность вещества поглощать свет с концентрацией данного вещества:

$$\lg I_0/I = \varepsilon_\lambda \cdot C \cdot l = D_\lambda,$$

где I и I_0 – интенсивность прошедшего и падающего на образец света; \lg – десятичный логарифм; C – молярная концентрация; l – длина оптического пути; ε_λ – коэффициент пропорциональности,

называемый *молярным коэффициентом поглощения*, или *коэффициентом экстинкции* вещества. Таким образом, оптическая плотность линейно связана с концентрацией:

$$D_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot C \cdot l.$$

Поскольку по традиции в спектроскопии длина кюветы l измеряется в см, концентрация вещества – в моль/л, а оптическая плотность – безразмерная величина, то единицей измерения коэффициента экстинкции является л·моль⁻¹·см⁻¹. Величина, обратная коэффициенту экстинкции, равна толщине слоя раствора с концентрацией 1,0 моль/л, в котором интенсивность света уменьшается в 10 раз.

Для процесса поглощения света веществом характерна аддитивность: если в образце присутствуют несколько поглощающих форм, то оптическая плотность на данной длине волны будет определяться суммой поглощения каждой из них:

$$D_{\lambda} = l \cdot \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \cdot C_i.$$

Поэтому при исследовании растворов требуется учитывать, что световой поток может поглощаться и молекулами растворителя, концентрация которых обычно на несколько порядков превышает концентрацию растворённого вещества. В итоге необходимым условием для получения спектра поглощения какого-либо вещества в растворе является полная прозрачность в данной спектральной области используемого растворителя $\varepsilon_{\lambda}^s \ll \varepsilon_{\lambda}^i$. Как видно из табл. 4.3, наиболее часто используемые растворители не имеют поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра.

Таблица 4.3

Граница пропускания УФ-излучения растворителями

Растворитель	$\lambda_{\text{предь}}$, нм	Растворитель	$\lambda_{\text{предь}}$, нм
Ацетон	326	Толуол	280
Ацетонитрил	210	Уксусная кислота	270
Бензол	276	Четырёххлористый углерод	265
Вода	200	Циклогексан	210
<i>n</i> -Гексан	210	Хлороформ	245
Метанол	215	Этанол	210
Серная кислота	210		

4.1.2. Устройство спектрофотометра

На рис. 4.1 показана принципиальная схема однолучевого спектрофотометра.

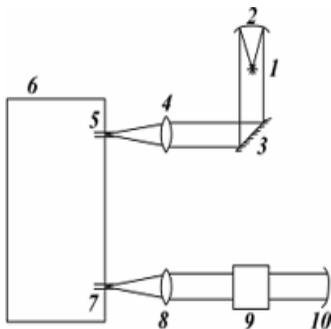


Рис. 4.1. Схема однолучевого спектрофотометра: 1 – источник излучения; 2, 3 – зеркала; 4, 8 – линзы; 6 – монохроматор; 5, 7 – входная и выходная щели; 9 – кювета; 10 – приёмник излучения

Источником излучения в области 360–1000 нм обычно служит лампа накаливания. В качестве источника УФ-излучения 200–360 нм используют водородные или дейтериевые лампы. В монохроматорах в качестве диспергирующего элемента применяют призму или дифракционную решётку.

Диспергирующие элементы. Призмы. Дифракционные решётки

Угол отклонения пучка света при прохождении через стеклянную призму зависит от его длины волны. Поэтому в недалёком прошлом призмы широко использовались в конструкциях монохроматоров. В настоящее время большее распространение получили монохроматоры с дифракционной решёткой. Дифракционная решётка – это светоотражающая поверхность, на которой имеется множество параллельных равноотстоящих штрихов, расстояние между которыми около 1000 нм. Если на место дифракционной решётки поставить в монохроматор обычное зеркало, то плоский луч белого света просто отразится от него. Такой же луч появится и после отражения от дифракционной решётки, но он будет не единственным. Слева и справа от него появятся ещё несколько пучков света, причём белый свет в этих боковых пучках будет разложен в спектр (рис. 4.2).

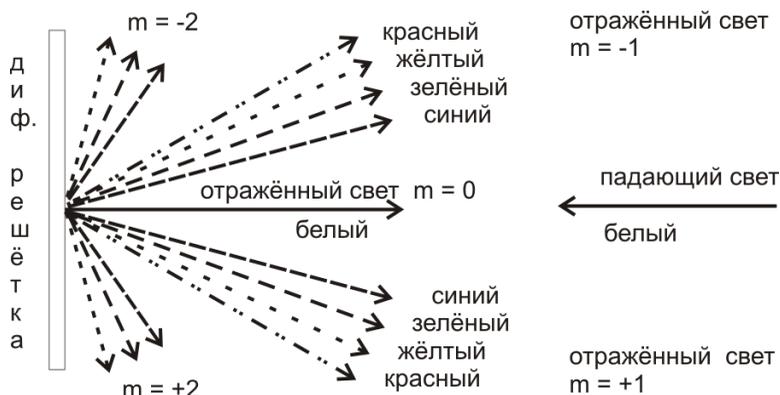


Рис. 4.2. Отражение луча белого света от дифракционной решётки

Основное уравнение дифракционной решётки для случая, когда луч света с длиной волны λ направлен перпендикулярно к ней,

$$\sin \beta = m\lambda / d,$$

где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ – целое число, называемое порядком спектра, β – угол между нормалью к решётке и направлением распространения дифракционного пучка m -го порядка, d – период решётки. Попадая на экран, эти пучки дают яркие полосы, разделённые неосвещёнными зонами. Для $m = 0$ будет наблюдаться нулевой дифракционный максимум, положение которого не зависит от λ . Положение остальных главных максимумов зависит от длины волны, и в каждом максимуме наблюдается спектральное разложение света.

С обеих сторон от нулевого дифракционного максимума будут располагаться спектры первого ($m = \pm 1$), второго ($m = \pm 2$) и более высоких порядков. При проектировании монохроматоров обычно используют спектр второго порядка. Для подавления эффектов частичного перекрытия спектров второго и третьего порядка используют набор из нескольких светофильтров, которые переключаются автоматически.

Один из простейших и распространённых в быту примеров отражательных дифракционных решёток – компакт-диск. На поверхности компакт-диска имеется дорожка в виде спирали с шагом 1,6 мкм между витками. Примерно треть ширины этой дорожки занята углублением, рассеивающим падающий на него

свет, примерно две трети – нетронутая подложка, отражающая свет. Разложение света в спектр можно наблюдать с помощью компакт-диска и светодиодного фонарика. Сравните спектры, создаваемые CD- и DVD-дисками.

4.1.3. Особенности спектрофотометрических экспериментов

Закон Бугера – Ламберта – Бэра предсказывает наличие линейной зависимости между оптической плотностью вещества и его молярной концентрацией. Значение коэффициента экстинкции ε предполагается постоянным, не зависящим от условий проведения эксперимента. Но на практике возможны случаи, когда регистрируются отклонения от линейной зависимости.

Поэтому в спектроскопии принято для каждого исследуемого вещества экспериментально проверять выполнимость закона Бугера – Ламберта – Бэра. С этой целью проводят измерения оптической плотности на фиксированной длине волны для ряда растворов с различной концентрацией. По полученным данным строится калибровочный график зависимости D_λ от C (при постоянной толщине оптического слоя), по которому судят о наличии пропорциональности. В идеальном случае точки на графике должны попадать на прямую, проходящую через начало координат. Тангенс угла наклона этой прямой и есть коэффициент экстинкции исследуемого вещества.

При проведении точных спектроскопических измерений необходимо грамотно выбирать *рабочую длину волны*. В большинстве случаев удобнее всего проводить измерения в области максимального поглощения. Не рекомендуется работать на крутом спаде спектральной кривой, поскольку в этом случае небольшие отклонения в значении λ могут привести к заметной ошибке в определении оптической плотности, а значит, к неправильному результату.

Кроме того, немаловажное значение для точности эксперимента имеет и используемый диапазон оптических плотностей. Многие современные спектрофотометры позволяют измерять оптическую плотность в пределах $0 < D < 4$, однако точность полученных значений будет существенно различаться в разных точках этого диапазона. Обычно подбирают такие условия, чтобы оптическая плотность исследуемого раствора находилась в пределах $0,1 < D < 1,4$. Если же экспериментально измеренные значения

оптической плотности оказываются за пределами рекомендуемого диапазона, то можно либо дополнительно разбавить исследуемый раствор, либо использовать для измерений кювету с иной длиной оптического пути.

4.1.4. Анализ спектров многокомпонентных систем

Рассмотрим ситуацию, когда в растворе содержатся два вещества А и В (рис. 4.3) или одно вещество в двух формах (например, протонированная и депротонированная кислота HA и A^-), а их концентрации связаны отношением $C_{\text{HA}} + C_{\text{A}^-} = C_0 = \text{const}$. В этом случае по спектру поглощения можно определить значения C_{HA} и C_{A^-} . Для проведения анализа требуется, чтобы спектры этих веществ существенно отличались в некоторой области длин волн.

Предположим, что в выбранной спектральной области спектры

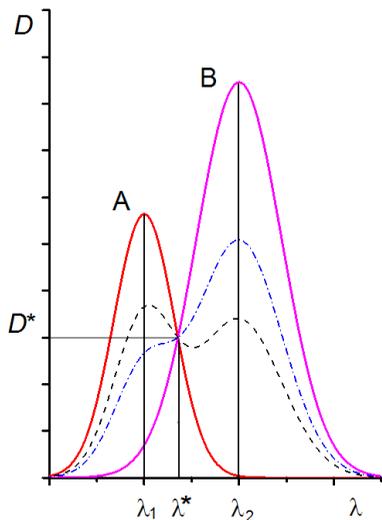


Рис. 4.3. Спектры поглощения веществ А и В (сплошные линии) и их смесей (пунктирные линии) при $C_A + C_B = C_0$

экстинкции $\varepsilon_{\text{HA}}(\lambda_1)$ и $\varepsilon_{\text{A}^-}(\lambda_1)$ различаются, то C_{HA} и C_{A^-} также могут быть определены (см. далее формулу (4.4)).

определяемых форм вещества перекрываются незначительно. Тогда рабочую длину волны λ_2 следует выбрать так, чтобы одна форма вещества не имела на ней поглощения, а вторая поглощала возможно сильнее (правый пик на рис. 4.3). Зная C_0 и оптическую плотность D на выбранной длине волны λ_2 , концентрацию вещества В в растворе можно найти как

$$C_B = C_0 \frac{D(\lambda_2)}{D_B(\lambda_2)},$$

где $D_B(\lambda_2)$ – оптическая плотность раствора содержащего только вещество В. Если рабочая длина λ_1 волны выбрана таким образом, что на ней поглощают обе формы, но коэффициенты

Оптическая плотность раствора, содержащего частично диссоциированную кислоту, равна

$$D = D_{\text{HA}} + D_{\text{A}^-} = l \cdot (\varepsilon_{\text{HA}} C_{\text{HA}} + \varepsilon_{\text{A}^-} C_{\text{A}^-}).$$

Если суммарная концентрация кислоты C_0 поддерживается постоянной, то это выражение можно переписать в виде

$$D = l \cdot C_0 (\varepsilon_{\text{HA}} + \alpha \cdot (\varepsilon_{\text{A}^-} - \varepsilon_{\text{HA}})), \quad (4.1)$$

где $\alpha = (C_{\text{A}^-}/C_0)$ – степень диссоциации кислоты.

Как видно из формулы (4.1) и рис. 4.3, если при некоторой длине волны λ^* коэффициенты экстинкции обеих поглощающих форм равны между собой ($\varepsilon_{\text{A}} = \varepsilon_{\text{B}} = \varepsilon^*$), то оптическая плотность на данной длине волны D_{λ^*} определяется только суммарной концентрацией C_0 и не зависит от соотношения равновесных форм. Поэтому спектральные кривые будут пересекаться в одной точке, которую называют *изобестической*.

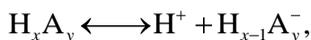
Наличие на спектрах поглощения одной или нескольких изобестических точек является хорошим критерием, позволяющим судить о наличии в растворе равновесия между двумя и только двумя веществами. Если же в серии растворов при наличии изобестической точки одна из спектральных кривых не проходит через эту точку, то данный раствор был приготовлен неправильно.

Точность анализа смеси растёт с увеличением разницы ($\varepsilon_{\text{A}} - \varepsilon_{\text{B}}$), достигая максимального значения в точках, где эта разница принимает наибольшее значение.

4.2. Анализ кислотно-основных равновесий в растворах.

Анализ кислотно-основных равновесий в растворах является одной из важных областей приложения спектроскопии в физической химии.

Кислотой называют частицу, способную отдавать протон, а *основанием* – частицу, способную принимать протон. Схематически кислотно-основное равновесие может быть записано в следующем виде:



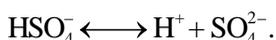
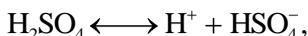
где H_xA_y – сопряжённая кислота, $\text{H}_{x-1}\text{A}_y^-$ – сопряжённое основание.

Данное равновесие характеризуется константой кислотности, которая определяется произведением активностей участвующих

в равновесии частиц в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам:

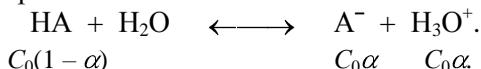
$$K_a = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{H}_{x-1}\text{A}_y^-)}{a(\text{H}_x\text{A}_y)} \quad (4.2)$$

В зависимости от рассматриваемого равновесия одна и та же частица может служить как кислотой, так и основанием. Покажем это на примере процесса диссоциации серной кислоты:



В первой реакции частица HSO_4^- выступает как сопряжённое основание, во второй – как сопряжённая кислота, а роль основания выполняет ион SO_4^{2-} . Следовательно, кислотность частицы (способность отдавать протон) зависит не только от её собственных свойств, но и от свойств частиц, которые принимают протон.

Рассмотрим процесс диссоциации слабой одноосновной кислоты в водном растворе:



Выражение для константы диссоциации записывается как

$$K_a = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HA}}} = \frac{C_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{C_{\text{HA}}} \cdot \frac{f_{\text{A}^-}}{f_{\text{HA}}} = \frac{\alpha \cdot C_0 \cdot a_{\text{H}^+}}{(1-\alpha)C_0} \cdot f_{\text{A}^-},$$

$$K_a = \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{A}^-} \quad (4.3)$$

Учтено, что в случае достаточно разбавленных водных растворов коэффициент активности нейтральной молекулы f_{HA} можно положить равным 1. Коэффициент активности f_{A^-} можно рассчитать, используя формулу Дебая – Хюккеля. Степень диссоциации предстоит определить из спектроскопических данных.

В соответствии с формулой (4.1)

$$D = l \cdot C_0 (\varepsilon_{\text{HA}} + \alpha \cdot (\varepsilon_{\text{A}^-} - \varepsilon_{\text{HA}})),$$

оптическая плотность раствора является функцией от степени диссоциации кислоты и существенно зависит от pH среды. При добавлении сильных кислот диссоциация слабой кислоты подавляется, а в растворе с достаточно большим pH она полностью

ионизована. Поэтому в кислом растворе можно получить спектр и определить экстинкцию недиссоциированной кислоты ε_{HA} , а в щелочном растворе определить экстинкцию аниона ε_{A^-} .

Переходная область резкого изменения степени диссоциации от $\alpha = 0$ до $\alpha = 1$ занимает 2–3 единицы рН. При меньших или бóльших значениях рН оптическая плотность на рабочей длине волны будет меняться слабо, принимая значения, которые можно обозначить соответственно как $D^{\text{кисл}}$ и $D^{\text{щел}}$:

$$D^{\text{кисл}} = \varepsilon_{\text{HA}} l \cdot C_0, \quad D^{\text{щел}} = \varepsilon_{\text{A}^-} l \cdot C_0,$$

В переходной области при $0 < \alpha < 1$ получаем:

$$D = l \cdot C_0 (\varepsilon_{\text{HA}} + \alpha \cdot (\varepsilon_{\text{A}^-} - \varepsilon_{\text{HA}})) = l \cdot C_0 \varepsilon_{\text{HA}} + \alpha \cdot l \cdot C_0 \varepsilon_{\text{A}^-} - l \cdot C_0 \varepsilon_{\text{HA}},$$

$$D = D^{\text{кисл}} + \alpha \cdot D^{\text{щел}} - D^{\text{кисл}},$$

откуда следует

$$\alpha = \frac{C_{\text{A}^-}}{C_0} = \frac{D - D^{\text{кисл}}}{D^{\text{щел}} - D^{\text{кисл}}}. \quad (4.4)$$

Определение константы диссоциации слабой кислоты в воде по формулам (4.3) и (4.4) целесообразно проводить в буферных растворах с контролируемым значением рН. Степень диссоциации находят по спектроскопическим данным, активность ионов водорода определяется рН-метром, а коэффициент активности аниона кислотного остатка рассчитывают по формуле Дебая – Хюккеля:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{0,509\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (4.5)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i \cdot Z_i^2, \quad (4.6)$$

где I – ионная сила раствора, C_i и Z_i – молярная концентрация и заряд иона. При этом суммирование производится по всем присутствующим в растворе ионам. Обычно концентрации реагентов, образующих буферный раствор, значительно превышают концентрации исследуемых веществ. Поэтому ионная сила раствора на основе, например уксусно-ацетатного буферного раствора, будет определяться преимущественно концентрацией ацетата натрия.

Логарифмируя (4.3) и учитывая, что $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, получаем:

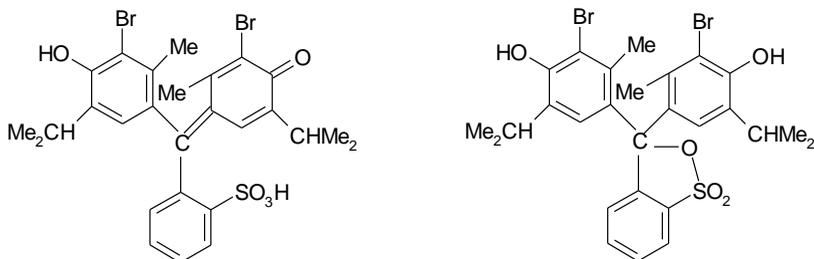
$$\lg K_a = \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} - \text{pH} + \lg f_{-}. \quad (4.7)$$

Эта формула позволяет рассчитывать константу диссоциации одноосновной кислоты в буферном растворе.

4.3. Лабораторные работы

4.3.1. Работа С-3. Определение константы диссоциации бромтимолового синего

В данной работе исследуется кислотно-основное равновесие, устанавливающееся в растворах 3,3'-дибромтимолсульфоталеина (бромтимолового синего, или БТС). В литературе приводятся две формулы, описывающие строение этого индикатора:



В данной работе исследуется диссоциация индикатора по второй ступени. Схематично её можно представить уравнением



В случае достаточно разбавленных растворов константа диссоциации индикатора по второй ступени связана со степенью диссоциации α и с pH раствора соотношением:

$$\lg K_a = \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} - \text{pH} + \lg \frac{f_{2-}}{f_{-}}. \quad (4.8)$$

Значение степени диссоциации находится из измерений оптической плотности растворов индикатора в буфере с известным значением pH по формуле (4.4). Для этого же раствора по формуле Дебая – Хюккеля определяют коэффициенты активности каждого из анионов f_{i-} :

$$\lg f_{i-} = -\frac{0,509 \cdot Z_{i-}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

Зная для одного и того же раствора значения α , pH и f_{i-} , можно рассчитать значение константы диссоциации K_a по второй ступени.

Для точного определения константы диссоциации необходимо выполнение следующих условий:

- концентрация индикатора в кислых, щелочных и буферных растворах должна быть выбрана так, чтобы максимальные значения оптических плотностей всех растворов находились в пределах рабочей шкалы используемых приборов ($0,1 < D < 1,4$);

- все эксперименты должны выполняться при одинаковой температуре.

Целью работы является определение константы диссоциации БТС.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- мерные колбы на 50 мл – 10 шт.;
- спектрофотометр, кварцевая кювета толщиной 1 см;
- раствор БТС 1,0 г/л;
- 0,1 М раствор HCl;
- 0,1 М раствор NaOH;
- стандартный фосфатный буферный раствор (буфер I, pH = 6,86).

Буферный раствор II (буфер II, pH = 7,3) готовят в стаканчике на 50 мл из буфера I, добавляя по каплям раствор NaOH. Значение pH контролируют по pH-метру.

Раствор БТС с концентрацией 0,2 г/л готовят в мерной колбе объёмом 50 мл.

Из этих растворов готовят следующие рабочие растворы в мерных колбах на 50 мл (доводят до метки водой):

Номер р-ра	Раствор БТС 0,2 г/л	Раствор кислоты или щёлочи 0,1 М	Вода
1	8,0 мл	5 мл HCl	Добав- ляют воду в каждый рас- твор, доводя его объём до 50 мл
2	6,0 мл	5 мл HCl	
3	4,0 мл	5 мл HCl	
4	2,0 мл	5 мл HCl	
5	4,0 мл	5 мл NaOH	
6	2,0 мл	5 мл NaOH	
7	1,0 мл	5 мл NaOH	
8	0,5 мл	5 мл NaOH	
9	4,0 мл	5 мл буфера I	
10	4,0 мл	5 мл буфера II	

Регистрация спектров

Спектры поглощения приготовленных растворов индикатора снимают в области 220–700 нм. Для этого используют кварцевые кюветы с длиной оптического пути $l = 1$ см. В качестве раствора для коррекции базовой линии используется дистиллированная вода.

Целесообразно записать спектры всех растворов и сгруппировать их нужным образом при обработке на компьютере. По спектрам поглощения растворов № 3, 5, 9–10 определяют рабочую длину волны λ_1 , на которой будут измеряться оптические плотности всех растворов. Находят изобестические точки и определяют их характеристики (λ^* и ε^*).

По спектрам поглощения растворов № 1–4 и 5–8 определяют значения поглощения D_λ на рабочей длине волны. Проверяют выполнение закона Бугера – Ламберта – Бера. Для этого строят графики зависимости D_λ от концентрации индикатора для кислых и щелочных растворов. Рассчитывают коэффициенты экстинкции ε для каждой формы индикатора на рабочей длине волны λ_1 .

Результаты экспериментов заносят в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Определение коэффициентов экстинкции протонированной и депротонированной форм БТС на длине волны $\lambda_1 = \text{---}$ нм

Форма индикатора	Р-р №	Конц. индикатора C , М	Оптич. плотность D_λ	Коэфф. экстинкции ε , $\text{М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\varepsilon_{\text{ср}}$
Протонир. HA^-	1				
	2				
	3				
	4				
Депротонир. A^{2-}	5				
	6				
	7				
	8				

Для параллельного расчёта выбирают ещё одно значение рабочей длины волны λ_2 , вновь заполняют табл. 4.4, находят средние значения $\varepsilon_{\text{средн.}}$ на этих длинах волн для HA^- и A^{2-} .

Расчёт константы диссоциации БТС

По формуле (4.8), приведённой в описании работы, рассчитывают значение константы диссоциации по второй ступени. Результаты экспериментов и расчётов сводят в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Расчёт константы диссоциации БТС

Номер р-ра	рН	I_c , М	$\lg f_-$	D_λ		α_λ		$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$		$\lg K_a$		K_a	
				λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2
3													
5													
9													
10													
Среднее значение													
Погрешность определения													

Полученное значение константы диссоциации K_a сравнивают со справочными данными.

Аналогично могут выполняться лабораторные работы с другими кислотно-основными индикаторами, динитрофенолом и пр.

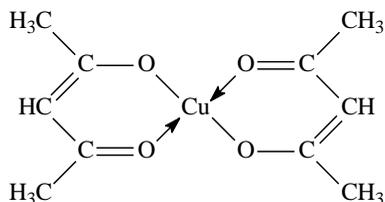
Отчёт о работе должен содержать:

- название исследуемого вещества, состав рабочих растворов;
- спектры растворов 1–10 (зависимость D от λ);
- полученные результаты в виде таблиц 4.4 и 4.5;
- найденное значение константы диссоциации БТС по второй ступени.

4.3.2. Работа С-4. Определение термодинамических параметров реакции бис-ацетилацетоната меди(II) с пиридином

Дикетонаты переходных металлов являются одним из важных классов координационных соединений. Они легко образуются, сравнительно устойчивы и нашли практическое применение в различных областях химии и химической технологии. Они применяются для очистки материалов от примесей методом зонной плавки, для получения металлических и оксидных пленок путём их термического разложения, а также для разделения и анализа смесей металлов методом газожидкостной хроматографии. Кроме того, дикетонаты металлов привлекают внимание исследователей своей способностью катализировать различные химические процессы.

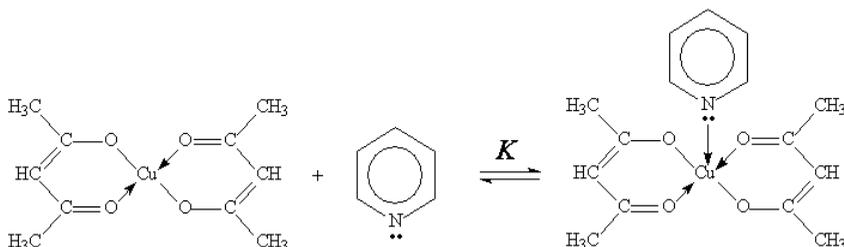
Наиболее распространёнными лигандами являются ацетилацетон, бензоилацетон, ацетоуксусный эфир, салициловый альдегид и их производные. Наиболее устойчивыми являются пяти- и шестичленные хелатные комплексы, в частности ацетилацетонаты металлов. Ацетилацетон образует устойчивые соединения со многими металлами, такими как Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni и др. При этом возможна координация как одной молекулы ацетилацетона, так и двух:



Дикетонаты переходных металлов характеризуются способностью образовывать различные комплексы, в частности, с гетероциклическими соединениями, аминами и другими сильными основаниями. Удобным способом анализа термодинамики процессов комплексообразования с участием дикетонатов является спектрофотометрический метод.

Большинство дикетонатов переходных металлов поглощают свет в видимой области спектра. При координации каких-либо молекул к дикетонату наблюдается изменение спектра поглощения, что может быть использовано для исследования процессов комплексообразования.

Реакцию бис-ацетилацетоната меди(II) с пиридином проводят в среде безводного хлороформа как растворителя. При добавлении пиридина в раствор бис-ацетилацетоната меди(II) происходит координация $\text{Cu}(\text{acac})_2$ с одной молекулой пиридина и устанавливается следующее равновесие:



Исходное соединение $\text{Cu}(\text{acac})_2$ имеет два максимума поглощения в видимой области спектра: $\lambda_1 = 546$ нм и $\lambda_2 = 660$ нм. При координации молекул пиридина с $\text{Cu}(\text{acac})_2$ наблюдается изменение спектра поглощения раствора, связанное с образованием комплекса $\text{Cu}(\text{acac})_2\text{Py}$, обладающего спектром, отличным от спектра исходного дикетоната.

Таким образом, в растворе присутствуют две поглощающие формы – исходный ацетилацетонат и образующийся комплекс с пиридином. Оптическая плотность раствора при любой длине волны складывается из оптических плотностей двух поглощающих форм:

$$D = D_{\text{Cu}(\text{acac})_2} + D_{\text{Cu}(\text{acac})_2\text{Py}}$$

Согласно закону Бугера – Ламберта – Бэра оптическая плотность компонента раствора линейно связана с концентрацией:

$D_i = \varepsilon_i \cdot C_i \cdot l$, где ε – коэффициент экстинкции [$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{см}^{-1}$]; C – концентрация [$\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$]; l – длина кюветы [см]. Таким образом, для общей оптической плотности можно записать:

$$D = \varepsilon_{\text{Cu}(\text{acac})_2} \cdot C_{\text{Cu}(\text{acac})_2} + \varepsilon_{\text{Cu}(\text{acac})_2 \text{Py}} \cdot C_{\text{Cu}(\text{acac})_2 \text{Py}} \cdot l. \quad (4.9)$$

Константа равновесия реакции равна:

$$K = \frac{C_{\text{Cu}(\text{acac})_2 \text{Py}}}{C_{\text{Cu}(\text{acac})_2} \cdot [\text{Py}]}$$

При постоянной начальной концентрации (C_0) ацетилацетоната меди

$$C_0 = C_{\text{Cu}(\text{acac})_2} + C_{\text{Cu}(\text{acac})_2 \text{Py}}$$

равновесные концентрации ацетилацетоната и его пиридинового комплекса равны соответственно

$$C_{\text{Cu}(\text{acac})_2} = \frac{C_0}{1 + K \cdot [\text{Py}]} \quad \text{и} \quad C_{\text{Cu}(\text{acac})_2 \text{Py}} = \frac{K \cdot [\text{Py}] \cdot C_0}{1 + K \cdot [\text{Py}]} \quad (4.10)$$

Подставив полученные соотношения (4.10) в (4.9), получим для оптической плотности раствора

$$D = \frac{\varepsilon_{\text{Cu}(\text{acac})_2} + \varepsilon_{\text{Cu}(\text{acac})_2 \text{Py}} \cdot K \cdot [\text{Py}]}{1 + K \cdot [\text{Py}]} \cdot C_0 \cdot l.$$

Пусть D_0 – оптическая плотность раствора, не содержащего пиридин, тогда

$$D_0 = \varepsilon_{\text{Cu}(\text{acac})_2} \cdot C_0 \cdot l.$$

Рассчитаем разницу оптических плотностей (ΔD) раствора до и после прибавления пиридина:

$$\Delta D = D - D_0 = \frac{\varepsilon_{\text{Cu}(\text{acac})_2 \text{Py}} - \varepsilon_{\text{Cu}(\text{acac})_2} \cdot K \cdot [\text{Py}]}{1 + K \cdot [\text{Py}]} \cdot C_0 \cdot l. \quad (4.11)$$

Обозначим $\varepsilon_{\text{Cu}(\text{acac})_2 \text{Py}} - \varepsilon_{\text{Cu}(\text{acac})_2} = \Delta \varepsilon$. При используемых в работе концентрациях реагентов начальная концентрация пиридина (C_{Py}) много больше, чем равновесная концентрация комплекса $\text{Cu}(\text{acac})_2 \text{Py}$, поэтому $[\text{Py}] \approx C_{\text{Py}}$. С учётом этого и используя выражение (4.11), можно записать следующее выражение для $1/\Delta D$:

$$\frac{1}{\Delta D} = \frac{1}{\Delta \varepsilon \cdot l \cdot C_0} + \frac{1}{\Delta \varepsilon \cdot l \cdot C_0 \cdot K} \cdot \frac{1}{C_{Py}}. \quad (4.12)$$

Таким образом, меняя концентрацию пиридина в растворе при постоянной начальной концентрации ацетилацетоната меди, можно проверить выполнение линейной зависимости $1/\Delta D$ от $1/C_{Py}$:

$$\frac{1}{\Delta D} = A + B \cdot \frac{1}{C_{Py}}, \quad (4.13)$$

и определить константу равновесия:

$$K = \frac{A}{B}. \quad (4.14)$$

Целью работы является определение термодинамических параметров реакции бис-ацетилацетоната меди(II) с пиридином.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- мерная колба на 25 мл;
- пипетка на 3–5 мл;
- автоматические пипетки на диапазон 10–200 мкл;
- термостат с внешней циркуляцией;
- спектрофотометр, кювета с длиной оптического пути 1 см;
- термостатируемый держатель кюветы;
- твёрдый ацетилацетонат меди(II) – $\text{Cu}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- безводный хлороформ;
- пиридин.

Выполнение работы

Включают термостат и циркуляцию воды через держатель кюветы, включают водяное охлаждение термостата, устанавливают температуру 20 °С.

В мерной колбе на 25 мл готовят рабочий раствор ацетилацетоната в хлороформе с концентрацией 0,02 М.

Спектры поглощения записывают в области 440–820 нм. Используют кварцевые кюветы с длиной оптического пути $l = 1$ см. В качестве раствора сравнения или раствора для корректировки базовой линии используют хлороформ. Опыты проводят в соответствии с табл. 4.6.

Опыт 1. В кювету помещают 3 мл рабочего раствора ацетилацетоната в хлороформе с концентрацией 0,02 М, термостатируют в течение 3–5 мин и регистрируют спектр поглощения.

Опыт 2. Не выливая раствор из кюветы, добавляют к нему автоматической пипеткой 10 мкл пиридина и регистрируют спектр поглощения.

Опыт 3. В кювету добавляют ещё 10 мкл пиридина (всего добавлено 20 мкл) и снова регистрируют спектр.

Опыты 4–12 выполняют аналогично.

При необходимости импортируют спектры в программу Origin, находят изобестическую точку и её характеристики (λ , ε). Определяют рабочую длину волны ($\lambda_{\text{раб}}$) и оптическую плотность растворов на выбранной рабочей длине волны D . Результаты заносят в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Расчёт константы равновесия¹

Номер опыта	V_{Py} , мкл*	C_{Py} , моль/л	$1/C_{Py}$, моль ⁻¹ ·л	D	ΔD	$1/\Delta D$
1	0					
2	10					
3	20					
4	30					
5	40					
6	50					
7	60					
8	70					
9	80					
10	100					
11	120					
12	150					

¹ При добавлении пиридина происходит разбавление раствора, однако при этом начальная концентрация ацетилацетоната уменьшается незначительно (< 5 %) и её можно принять постоянной, что необходимо при выводе выражения (3.12).

Расчёт константы равновесия

Согласно выражению (4.12) строят график в координатах $1/\Delta D$ (ось Y) – $1/C_{Py}$ (ось X). По экспериментальным точкам проводят прямую методом наименьших квадратов, определяют значения параметров A и B (см. выражение (4.13)) и их погрешности. По формуле (4.14) находят значение константы равновесия K и погрешность её определения.

При выполнении данной работы в усложнённом варианте проводят аналогичные измерения при трёх-четырёх различных температурах (по выбору преподавателя, в интервале 20–45 °С). Используя полученные значения констант равновесия, строят график зависимости $\ln K$ от $1000/T$. Проведя прямую по экспериментальным точкам методом наименьших квадратов, определяют энтальпию и энтропию реакции. Возможно также изучение данного равновесия с использованием другого растворителя (толуол, смесь толуол-хлороформ различного состава по выбору преподавателя).

Отчёт о работе должен содержать:

- уравнение изучаемого равновесия, состав рабочих растворов;
- спектры поглощения рабочих растворов (зависимость D от λ);
- полученные результаты в виде табл. 4.6;
- график в координатах $1/\Delta D - 1/C_{Py}$, соответствующий выражению (4.12);
- найденное значение константы равновесия K ;
- график зависимости $\ln K$ от $1000/T$ и найденное значение стандартной энтальпии и энтропии реакции (если делались опыты при нескольких температурах).

Контрольные вопросы

1. Основные понятия спектроскопии.
2. Принципиальная схема однолучевого спектрофотометра.
3. Диспергирующие элементы: призма, дифракционная решётка.
4. Основной закон оптической спектроскопии.
5. Степень диссоциации, константа диссоциации, коэффициент активности.
6. Коэффициенты активности ионов в водных растворах. Ионная сила раствора.
7. Буферные растворы.

8. Теория Дебая – Хюккеля. Какую величину позволяет рассчитать эта теория? С какой моделью она работает?
9. Определение константы кислотности и степени диссоциации слабой кислоты по спектроскопическим данным.
10. Определение рабочей длины волны.
11. Выведите формулу (4.4). На какой длине волны (или длинах волн) определяются D , $D_{\text{кисл}}$ и $D_{\text{щел}}$?
12. Условия возникновения изобестической точки.
13. Проверить справедливость предположения, использованного при выводе выражения (4.12), о том, что концентрация пиридина во всех случаях остаётся много больше равновесной концентрации комплекса $\text{Cu}(\text{acac})_2\text{Py}$.

Приложение 4.1

Синтез бис(салицилальдегида) меди(II)

Реактивы: ацетат меди(II) (х.ч.), салициловый альдегид, вода дистиллированная, этиловый спирт, диэтиловый эфир (х.ч.). При длительном хранении салицилового альдегида возможно образование в нём примесей. Перед началом синтеза такой реактив необходимо очистить перегонкой в вакууме.

Оборудование: коническая колба, магнитная мешалка с тефлоновым якорьком, колба Бунзена, воронка Бюхнера, фильтр «Синяя лента», водоструйный насос.

Приготовить раствор ацетата меди(II) в смеси вода/этанол (1:1 по объёму). К полученному раствору добавить стехиометрическое количество салицилового альдегида (из расчёта 2 моля салицилового альдегида на 1 моль меди). Реакционную смесь перемешивать на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 2 часов. Выпавший зелёный осадок отфильтровать (используя колбу Бунзена и воронку Бюхнера с фильтром «Синяя лента»), промыть на фильтре водой, этанолом и диэтиловым эфиром, высушить на воздухе. Проверить комплекс на чистоту, используя элементный анализ (54,99 % C; 3,30 % H; 20,78 % Cu; 20,93 % O).

5. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. КОНДУКТОМЕТРИЯ

5.1. Кондуктометрия

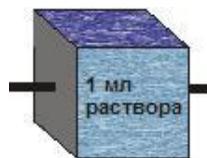
Электрическое сопротивление раствора (R) определяется законом Ома:

$$I = U/R,$$

где I – ток, протекающий через раствор, E – разность потенциалов между электродами. Корректное измерение величины R требует специальных приёмов, которые мы обсудим ниже. Единицей измерения электрического сопротивления является *ом* [Ом].

Электропроводность раствора – величина, обратная его сопротивлению. Её размерностью в системе СИ является *сименс* [См]. $1 \text{ См} = 1 / \text{Ом} = 1 \text{ кг}^{-1} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^2 \text{ А}^2$.

Удельная электропроводность УЭП (χ) – это электропроводность слоя раствора длиной 1 см, заключённого между электродами площадью 1 см², измеренная в условиях, когда отсутствуют краевые эффекты (подробнее см. разд. 5.2). УЭП выражается в Ом⁻¹·см⁻¹ или См·см⁻¹. Шкала используемого в работе кондуктометра градуирована в мСм·см⁻¹. В системе СИ удельная электропроводность измеряется в Ом⁻¹·м⁻¹ или См·м⁻¹.



Эквивалентная электропроводность ЭЭП (λ) равна измеренной при отсутствии краевых эффектов электропроводности раствора, заключённого между двумя параллельными электродами, отстоящими друг от друга на 1 см и имеющими такую площадь, что в объёме раствора содержится 1 г-эquiv. растворённого вещества:

$$\lambda = \frac{\chi - \chi_0}{m},$$

где χ_0 – удельная электропроводность растворителя, а m – эквивалентная концентрация (нормальность) раствора. В системе СИ эквивалентная электропроводность выражается в См·м²·г-эquiv.⁻¹ или, для 1,1-валентного



электролита, в $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

Следует аккуратно относиться к выбору размерностей. Как видно, в размерностях фигурируют Ом и См (система СИ), см (СГС) и моль/л (внесистемная единица). Использование формул, содержащих размерные численные коэффициенты без указания размерностей, может приводить к ошибкам. В справочниках нужно внимательно читать подписи к таблицам. Целесообразно придерживаться системы СИ, при этом эквивалентная электропроводность имеет размерность $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^2\cdot\text{г}\text{-экв.}^{-1}$, а концентрация – моль/м³. Тем не менее, в соответствии с традицией концентрацию выражают в моль/л или г-экв./л.

Эквивалентная электропроводность равна сумме *ионных электропроводностей* λ_i . Для 1,1-валентного электролита

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-,$$

где λ_+ и λ_- относятся к катиону и аниону.

Эквивалентная электропроводность возрастает с ростом разбавления раствора электролита и при бесконечном разбавлении (т. е. при бесконечно малой концентрации) достигает предельного значения λ_0 , которое называют *эквивалентной электропроводностью раствора при бесконечном разведении* (см. табл. 5.3).

Для разбавленных растворах сильных электролитов выполняется эмпирический закон *Кольрауша* (закон квадратного корня):

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{m},$$

где λ и λ_0 – эквивалентная электропроводность раствора с эквивалентной концентрацией m и при бесконечном разведении, A – константа, зависящая от заряда иона, но не от его природы.

Теория *Дебая – Хюккеля – Онзагера*, учитывающая межионные взаимодействия, даёт для 1,1-валентного сильного электролита следующее уравнение для связи λ и λ_0 :

$$\lambda = \lambda_0 - b_1 + b_2\lambda_0 \sqrt{C} \quad \text{или} \quad \lambda_i = \lambda_i^0 - b_1 + b_2\lambda_i^0 \sqrt{C}, \quad (5.1)$$

где λ_i^0 – предельное значение λ_i , C – концентрация. Коэффициенты b_1 и b_2 , зависящие от диэлектрической проницаемости растворителя и температуры, рассчитываются по формулам

$$b_1 = \frac{F^2 \cdot B}{N_A \cdot 6\pi\eta} = 6,07 \cdot 10^{-3} (\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1} \cdot \sqrt{\text{л}/\text{моль}}); \quad (5.2)$$

$$b_2 = \frac{\omega \cdot F^2 B}{N_A \cdot RT \cdot 8\pi\epsilon_0\epsilon} = 2,3 \cdot 10^{-1} (\sqrt{\text{л/моль}}), \quad (5.3)$$

где

$$B = F \sqrt{2/RT\epsilon_0\epsilon} = 3,29 \cdot 10^9 (\text{м}^{-1} \sqrt{\text{л/моль}}). \quad (5.4)$$

В формулах (5.1)–(5.4) ω – числовой коэффициент, который для симметричного электролита равен 0,1953; F – число Фарадея; B – параметр; η – вязкость. Остальные обозначения общепринятые. Численные значения b_1 , b_2 и B рассчитаны для воды при 25 °С, используется система СИ, но концентрация выражена в моль/л. Поэтому ниже во всех выражениях, где используются формулы (5.1)–(5.4), концентрация также должна быть взята в моль/л.

Для водных растворов сильных электролитов в области концентраций 0,001–0,1 моль/л зависимость λ от концентрации C имеет вид

$$\lambda = \lambda_* \cdot 1 - a\sqrt{C} + bC,$$

где λ_* , a и b – коэффициенты.

В растворах слабых электролитов, которые диссоциированы лишь отчасти, справедливо *уравнение Аррениуса*, которое связывает λ и λ_0 со степенью диссоциации α :

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_0. \quad (5.5)$$

Для 1,1-валентного электролита с учётом межионных взаимодействий оно приобретает вид

$$\lambda = \alpha \left[\lambda_0 - b_1 + b_2 \lambda_0 \sqrt{\alpha C} \right]. \quad (5.6)$$

Электропроводность электролитов связана со скоростями движения ионов в растворе. Скорость движения V_i [м·с⁻¹] иона пропорциональна напряжённости приложенного электрического поля E [В·м⁻¹]:

$$V_i = W_i \cdot E.$$

Коэффициент пропорциональности W_i [м²·с⁻¹·В⁻¹] называют *подвижностью* иона. Ионная электропроводность пропорциональна подвижности иона. При степени диссоциации $\alpha = 1$ коэффициент пропорциональности является числом Фарадея (96 500 Кл/г-эquiv.):

$$\lambda_{\pm} = F \cdot W_{\pm} \quad \text{и}$$

Доля тока t_i , переносимая данным ионом, называется *числом*

переноса иона:

$$t_+ = \frac{W_+}{W_+ + W_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{W_-}{W_+ + W_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}.$$

По закону Стокса скорость движения V макроскопической шарообразной частицы радиусом r под действием силы F в жидкости с вязкостью η может быть вычислена как

$$V = \frac{F}{6\pi\eta r}.$$

Распространение закона Стокса на случай движения иона в растворе даёт уравнение, связывающее его подвижность, заряд и радиус (e – заряд электрона):

$$W_i = \frac{Z_i e}{6\pi\eta r_i},$$

Согласно *теории Дебая – Хюккеля* (см. разд. 6.1.8) каждый ион в растворе окружён симметричной ионной атмосферой, в которой преобладают ионы противоположного знака.

Наличие ионной атмосферы ведёт к снижению скорости движения иона. Действуя на ион, поле одновременно действует и на его атмосферу, заставляя её сдвигаться в противоположном направлении. В результате возникает тормозящий эффект, названный *электрофоретическим*. Кроме того, при движении иона нарушается сферическая симметрия его ионной атмосферы и появляется сила кулоновского взаимодействия, направленная противоположно внешнему полю. Этот эффект тем больше, чем больше скорость иона, и приводит к дополнительному торможению, пропорциональному скорости. Второй эффект назван *релаксационным*.

Важным параметром теории является *радиус ионной атмосферы* r_a , который рассчитывается по формуле

$$r_a^{-1} = \sqrt{\frac{2F^2}{RT\varepsilon_0\varepsilon}} \cdot \sqrt{I} = B \cdot \sqrt{I},$$

где для воды при 25 °С

$$B = F \sqrt{2/RT\varepsilon_0\varepsilon} = 0,103 \cdot 10^9 (\text{м}^{-1} \sqrt{\text{м}^3 / \text{моль}}) = 3,29 \cdot 10^9 (\text{м}^{-1} \sqrt{\text{л} / \text{моль}}).$$

При ионной силе раствора 10^{-2} М радиус ионной атмосферы ≈ 3 нм.

Применение теории Дебая – Хюккеля к задаче измерения элек-

тропроводности растворов электролитов приводит к формуле (5.6). Проверим размерность величины B , а также коэффициентов b_1 и b_2 :

$$B = \frac{\text{кулон}}{\text{моль}} \sqrt{\frac{\text{моль} \cdot \text{м}}{\text{Дж} \cdot \text{фарад}}} = \frac{\text{Кл}}{\text{моль}} \sqrt{\frac{\text{моль} \cdot \text{м} \cdot \Phi}{\text{Кл}^2 \cdot \Phi}} = \sqrt{\frac{\text{м}}{\text{моль}}},$$

или, если ионная сила дана в моль/л, для размерности B имеем:

$$B = \text{м}^{-1} \sqrt{\frac{\text{л}}{\text{моль}}}.$$

Учтено, что

$$\Phi = \text{Кл/вольт}, \quad \text{Дж} = \frac{\text{Кл}^2 \cdot \text{м}}{\text{м} \cdot \Phi} = \frac{\text{Кл}^2}{\Phi}.$$

Размерность величины ($b_1 \cdot I^{1/2}$) совпадает с размерностью эквивалентной электропроводности λ :

$$\begin{aligned} b_1 \cdot \sqrt{I} &= \frac{F^2 \cdot B}{N_A \cdot 6\pi\eta} \cdot \sqrt{I} = \frac{(\text{Кл/моль})^2 \cdot \text{м}^{-1} (\text{л/моль})^{1/2} \cdot (\text{моль/л})^{1/2}}{\text{моль}^{-1} \cdot (\text{Па} \cdot \text{с})} = \\ &= \frac{\text{А}^2 \cdot \text{с}^2 \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{м} \cdot \text{Дж} \cdot \text{с}} = \left(\frac{\text{А}^2 \cdot \text{с}}{\text{Дж}} \right) \cdot \frac{\text{м}^2}{\text{моль}} = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Произведение $b_2 \cdot I^{1/2}$ является безразмерной величиной:

$$b_2 \cdot I^{1/2} = \frac{F^2 \cdot B \cdot I^{1/2}}{N_A \cdot RT \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon} = \frac{\text{Кл}^2 \cdot \text{л}^{1/2} \cdot \text{моль}^2 \cdot \text{м} \cdot \text{моль}^{1/2} \cdot \text{л}^{-1/2}}{\text{моль}^2 \cdot \text{м} \cdot \text{моль}^{1/2} \cdot \text{Дж} \cdot \Phi} = 1.$$

Поэтому размерности b_1 и b_2 есть

$$\begin{aligned} b_1 &= \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л/моль}^{1/2}, \\ b_2 &= \text{л/моль}^{1/2}. \end{aligned}$$

5.2. Измерение электропроводности растворов электролитов

Ионы в растворе находятся в состоянии хаотического движения. При приложении внешнего постоянного электрического поля возникает электрический ток, т. е. появляется дрейф ионов в определённом направлении. Скорость дрейфа в поле с единичной напряжённостью – это подвижность иона, которая однозначно связана с его ионной электропроводностью. Поэтому для вычисления электропроводности, в принципе, достаточно знать протекаю-

щий ток и измерить напряжённость поля внутри раствора. Сложность состоит в том, что электрическое поле в измерительной ячейке неоднородно.

Электрический ток в ячейке течёт не только в промежутке между электродами, но растекается во всё доступном пространстве раствора. Поскольку напряжённость поля вдоль «линий тока» обратно пропорциональна их длине, то, как видно из рис. 5.1, поле в ячейке приблизительно однородно только в небольшой области напротив центров электродов, где «линии тока» параллельны и имеют одинаковую длину. Таким образом, сопротивление кондуктометрической ячейки зависит не только от расстояния между электродами и их площади, но и от формы сосуда, уровня залитого электролита, т. е. от «геометрии» ячейки.

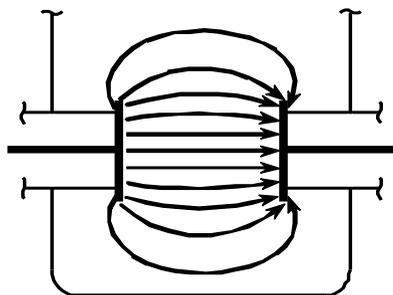


Рис. 5.1. Направление распространения тока в двухэлектродной кондуктометрической ячейке

Другой причиной неоднородности поля является поляризация электродов, или скачок потенциала вблизи электродов, связанный с изменением типа проводимости при переходе от жидкого раствора (ионная проводимость) к металлическим электродам (электронная проводимость). Подходя к электроду, ионы накапливаются вблизи него, создавая двойной электрический слой (рис. 5.2). Если разряда ионов не происходит, то электрический ток очень быстро прекращается, поскольку цепь оказывается не замкнутой. Если же разряд ионов происходит, то двойной электрический слой вблизи электрода всё равно возникает и, кроме того, в ячейке протекает окислительно-восстановительная реакция, что совершенно не нужно, если цель состоит в измерении электропроводности. В результате

оказывается, что закон Ома при попытке измерения сопротивления раствора электролита на постоянном токе не выполняется.

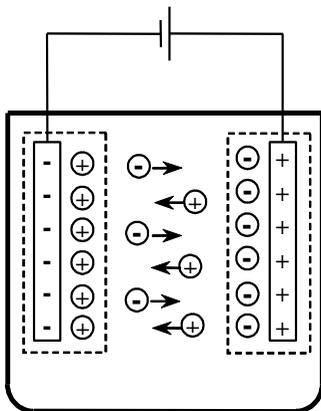


Рис. 5.2. Образование двойного электрического слоя около электродов

Применение переменного тока для измерения электропроводности растворов электролитов резко снижает эффекты, связанные с поляризацией электродов. В ячейке постоянного тока происходит односторонний дрейф ионов к катоду или аноду. При переходе от постоянного тока к переменному направлению дрейфа ионов меняется с частотой, равной частоте переменного тока. Двойной электрический слой вблизи электродов при достаточно большой частоте не успевает формироваться. В принципе, электроды могут даже располагаться вне измерительной ячейки и не иметь гальванического контакта с жидким раствором. Таким образом, использование переменного тока и некоторые другие приемы (увеличение площади электродов, уменьшение силы тока и пр.) позволяют устранить нежелательные эффекты поляризации электродов.

Неоднородность поля в пространстве между электродами приводит к сложности пересчета сопротивления раствора R , которое является непосредственно измеряемой величиной, в удельное сопротивление или удельную электропроводность χ . При этом было установлено, что при фиксированной геометрии ячейки удельная электропроводность раствора обратно пропорционально измеренному значению его сопротивления. Иными словами произведение $R \cdot \chi = \sigma$ не зависит от конкретного электролита. Величину σ

называют *постоянной ячейки*, она определяется только геометрией ячейки.

Для определения постоянной σ в выбранной ячейке предварительно измеряют сопротивление $R_{ст}$ стандартных растворов с известной удельной электропроводностью $\chi_{ст}$. В качестве таковых используют 0,1 N и 0,01 N водные растворы хлористого калия. Для этих растворов при 25 °С $\chi_{0,1} = 0,01289 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, $\chi_{0,01} = 0,001411 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$.

Произведение $R_{ст}\cdot\chi_{ст}$ даёт значение σ . Постоянная ячейки является пересчётным коэффициентом для перевода измеренного значения сопротивления в удельную электропроводность электролита. Если она известна, то удельная электропроводность раствора электролита может быть определена по его сопротивлению как

$$\chi_x = \frac{\sigma}{R_x}.$$

Для кондуктометров, выпускаемых промышленностью, постоянная ячейки (или датчика) обычно измеряется в заводских условиях.

Приборы и оборудование для измерения электропроводности

Кондуктометр переменного тока

Настольные кондуктометры для рутинных анализов, выпускаемые несколькими отечественными и зарубежными фирмами, имеют много общего. В качестве типичного примера кратко опишем кондуктометр «Анион 4120».

Прибор состоит из основного блока с жидкокристаллическим дисплеем и выносного датчика, который опускают в исследуемый раствор (рис. 5.3). При измерениях используется переменный ток частотой 1–10 кГц. Постоянная ячейки (датчика) заранее измерена и занесена в память микропроцессора. Для контроля применимости заводской калибровки кондуктометра при изменении геометрии ячейки измеряют удельную электропроводность стандартных растворов KCl (0,1 N и 0,01 N) при 25 °С, и при необходимости вводят поправочный коэффициент или вносят изменение в постоянную ячейки.

Предусмотрен автоматический выбор диапазона измерения, индикация значения удельной электропроводности или концентрации раствора, а также температуры раствора.



Рис. 5.3. Внешний вид кондуктометра «Анион 4120»

Прибор имеет «блокнот» для записи результатов измерений (встроенную память ёмкостью 99 или 199 строк), запись результатов может производиться автоматически через заданное время. После окончания опыта содержимое «блокнота» может по кабелю передаваться в компьютер и в дальнейшем обрабатываться стандартными средствами *Windows*. Для передачи данных служит программа связи.

После включения прибора нужно погрузить датчик в исследуемый раствор, дождаться стабилизации температуры и установления показаний, прочесть их или записать в «блокнот». Внутренняя полость датчика, где закреплены электроды, должна быть полностью заполнена раствором и свободна от пузырей. Результат измерения индицируется на жидкокристаллическом экране. Выводится одна из двух величин: удельная электропроводность раствора или его «минерализация», т. е. концентрация электролита. При выполнении измерений компьютер, связанный с прибором, может быть включён, но не следует открывать программу связи, так как её запуск создаёт помехи работе кондуктометра.

Рис. 5.4. Датчик. В полости датчика видны четыре электрода

Кондуктометр «Анион 4120» рассчитан на применение только с тем датчиком, который был поставлен в комплекте данного прибора.

При замене датчика необходима калибровка прибора в заводских условиях. Датчик имеет цилиндрический пластиковый корпус, в полости которого размещены четыре электрода (рис. 5.4). Датчик полностью погружают в

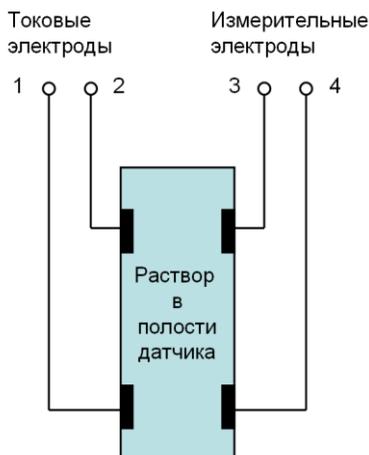


Рис. 5.5. Схема четырёхэлектродной ячейки Кольрауша. Ток, текущий между электродами 1 и 2, распространяется по всему объёму полости датчика и создаёт разность потенциалов между электродами 3 и 4

исследуемый раствор, залитый в стеклянный стаканчик, или ввинчивают в корпус проточной ячейки. Материал датчика устойчив к слабым растворам кислот и щелочей, которые используются в лабораторных работах.

Принцип измерения удельной электропроводности раствора

В кондуктометре используется четырёхэлектродная ячейка Кольрауша, её устройство показано на рис. 5.5. При работе прибора измеряется ток, протекающий между электродами 1 и 2, к которым приложено переменное напряжение, и разность потенциалов между «измерительными» электродами 3 и 4. Отношение этих величин однозначно связано с удельной электропроводностью раствора. Соответствующий коэффициент пересчёта определяется производителем прибора путём калибровки по стандартному раствору с известной электропроводностью и вводится в память кондуктометра. Преимущество четырёхэлектродной ячейки по сравнению с двухэлектродной состоит в том, что легко избежать поляризации

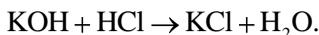
измерительных электродов, используя вольтметр с большим входным сопротивлением или компенсационную схему.

5.3. Лабораторные работы

5.3.1. Работа Кн-1. Кондуктометрическое титрование

Титрование обычно проводят с цветными индикаторами, но иногда более удобными являются другие инструментальные методы. Конечную точку титрования можно определить, например, потенциометрически или кондуктометрически. Кондуктометрическое титрование может использоваться при определении концентрации электролита в случае окрашенных или мутных растворов и при титровании смесей кислот или оснований, когда подбор цветного индикатора затруднён.

Рассмотрим титрование сильной кислоты щёлочью:



Будем считать, что концентрация титрующего раствора достаточно велика, чтобы можно было пренебречь изменением объёма исследуемого раствора. Предполагая, что подвижность ионов не зависит от концентрации, выразим удельную электропроводность χ через концентрации ионов и их ионные электропроводности. Пусть a – исходная концентрация кислоты, y – число молей прилитой щёлочи, отнесённое к объёму исследуемого раствора.

Для кислой области ($y < a$) получаем уравнение

$$\begin{aligned} \chi &= \lambda_{\text{K}^+} C_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{H}^+} C_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} C_{\text{Cl}^-} = \lambda_{\text{K}^+} y + \lambda_{\text{H}^+} (a - y) + \lambda_{\text{Cl}^-} a = \\ &= a \lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{H}^+} - y \lambda_{\text{H}^+} - \lambda_{\text{K}^+}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Для щелочной области ($y > a$) получаем другое уравнение:

$$\begin{aligned} \chi &= \lambda_{\text{K}^+} C_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} C_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{Cl}^-} C_{\text{Cl}^-} = \lambda_{\text{K}^+} y + \lambda_{\text{OH}^-} (y - a) + \lambda_{\text{Cl}^-} a = \\ &= y \lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} - a \lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{Cl}^-}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

В точке эквивалентности

$$\chi = a \lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}. \quad (5.9)$$

Поскольку $(\lambda_{\text{H}^+} - \lambda_{\text{K}^+}) > 0$ то, как видно из уравнений (5.7) и (5.8), в кислой области удельная электропроводность уменьшается при

добавлении щёлочи, а в щелочной – увеличивается. Таким образом, зависимость χ от y представляет собой два отрезка прямых, пересекающихся в точке эквивалентности (рис. 5.6).

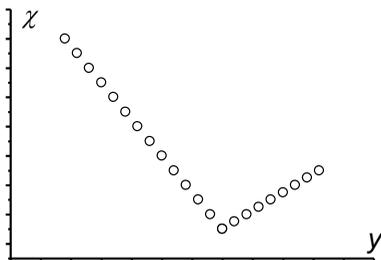


Рис. 5.6. Изменение удельной электропроводности раствора кислоты в зависимости от количества прилитой щёлочи

Цель работы состоит в том, чтобы определить концентрацию раствора HCl титрованием с KOH. Затем по полученным данным оценить:

- ионные электропроводности λ_{H^+} и λ_{OH^-} ;
- эквивалентные электропроводности λ_{HCl} и λ_{KOH} ;
- подвижности ионов W_{H^+} и W_{OH^-} ;
- числа переноса ионов OH^- и H^+ в растворах HCl и KOH;
- радиусы ионов K^+ и OH^- .

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- готовый контрольный раствор 0,01 N KCl, приготовленный из фиксаля;
- готовые растворы HCl и KOH ($\approx 0,01$ N HCl, точное значение определяется при выполнении работы, и $\approx 0,2$ N KOH, точное значение написано на ёмкости с раствором);
- стаканчик на 100–150 мл;
- термостатируемый стакан для титрования, соединённый с термостатом, поддерживающим температуру 25 °С;
- микробюретка для титрования;

- пипетка Мора на 50 мл с грушей;
- кондуктометр с выносным датчиком.

Порядок подготовки к выполнению работы

1. Включить термостат, установить температуру 25 °С.
2. Налить в стакан для титрования 50 мл раствора КСl, опустить в раствор датчик кондуктометра, термостатировать 15 мин. Измерить удельную электропроводность раствора. Сравнить со значением взятым из справочника (приложение 5.1, табл. 5.4).
3. Налить в стакан для титрования 50 мл раствора НСl, опустить в него датчик и термостатировать 15 мин. Этот объём кислоты выбирается таким образом, чтобы при проведении измерений удельной электропроводности внутренняя полость датчика кондуктометра была целиком заполнена раствором.
4. Заполнить микробюретку раствором КОН, обращая внимание на отсутствие пузырей.

Порядок выполнения работы

1. Датчик кондуктометра уже опущен в исследуемый раствор, и на дисплее кондуктометра отображается его температура. После установления значения температуры 25 °С измерить УЭП раствора соляной кислоты. При этом датчик должен быть неподвижен.
2. Начать титрование. Не убирая датчик из термостатируемого стакана, добавить 3–4 капли раствора КОН и датчиком перемешать раствор в стакане. Записать израсходованный объём щёлочи. После установления показаний на кондуктометре записать значение УЭП.
3. Добавить ещё 3–4 капли раствора КОН. Продолжать титрование до достижения точки эквивалентности и начала роста УЭП.
4. На восходящей ветви кривой титрования использовать такой же объём раствора КОН и снять столько же точек. Результаты занести в таблицу.

Обработка результатов

Строят график зависимости удельной электропроводности титруемого раствора от объёма добавленной щёлочи. Находят точку излома и определяют начальную концентрацию кислоты по данным кондуктометрического титрования, считая, что концентрация щёлочи известна точно.

По графику определяют удельную электропроводность χ в точке излома и угловые коэффициенты прямолинейных участков

зависимостей УЭП от количества прилитого титранта в кислой и щелочной областях.

В точке эквивалентности единственным электролитом в растворе является КСl, ожидаемое значение χ при концентрации КСl 0,01 М равно $0,001411 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 25 °С. При сопоставлении измеренного значения с ожидаемым следует учесть результат измерения УЭП контрольного раствора КСl.

По значениям угловых коэффициентов, используя уравнения (5.7)–(5.9), оценивают ионные электропроводности λ_{K^+} , λ_{Cl^-} , λ_{H^+} и λ_{OH^-} , принимая, что $\lambda_{\text{K}^+} = \lambda_{\text{Cl}^-}$.

Оценивают подвижности и числа переноса ионов H^+ и OH^- в растворах НСl и КОН.

Оценивают по формуле Стокса радиусы сольватированных ионов K^+ и Cl^- .

Отчёт о работе должен содержать:

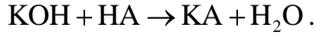
- название кислоты, с которой работали;
- график, показанный на рис. 5.6;
- значение концентрации исследуемой кислоты;
- ионные электропроводности λ_{K^+} , λ_{Cl^-} , λ_{H^+} , λ_{OH^-} и другие перечисленные выше величины.

Другие варианты выполнения работы Кн-1

Задача Кн-1 может выполняться в нескольких вариантах. Во всех случаях будем полагать, что: 1) для титрования используется раствор сильной щёлочи КОН; 2) концентрация титрующего раствора достаточно велика, чтобы можно было пренебречь изменением объёма исследуемого раствора или учесть это изменение как поправку; 3) подвижность ионов не зависит от концентрации. Будем использовать обозначения: $C_a^0 \equiv a$ – исходная концентрация кислоты, y – число молей прилитой щёлочи, отнесённое к объёму исследуемого раствора.

Вариант 1. Титрование сильной кислоты. Этот вариант рассмотрен в основной части описания работы Кн-1.

Вариант 2. Титрование слабой кислоты. Можно использовать, например, уксусную кислоту:



В этом случае кривая титрования имеет иной вид, нежели в предыдущем варианте. Для того, чтобы понять причины этого различия, введём упрощающие допущения.

Предположим, что соль КА полностью диссоциирована, а степень диссоциации кислоты α невелика, но всё же достаточна, чтобы пренебречь диссоциацией воды. При этом в «кислой» области ($y < a$) уже при небольших добавках КОН к титруемой кислоте оказывается, что концентрации ионов A^- и K^+ примерно одинаковы и равны величине y . Концентрация протонов может быть найдена из выражения для константы равновесия:

$$K_a = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}} \approx \frac{C_{\text{H}^+} \cdot y}{a - y}.$$

Для качественного анализа ситуации предположим, что $(a - y) \approx a$, т. е. рассмотрим вид кривой титрования в начальной области, где, как оказывается, концентрация H^+ изменяется приблизительно обратно пропорционально величине y :

$$C_{\text{H}^+} \approx K_a a / y \approx \text{const} / y.$$

В «кислой» области удельная электропроводность χ связана с концентрациями ионов и их ионными электропроводностям как

$$\chi = \lambda_{\text{H}^+} C_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{K}^+} C_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{A}^-} C_{\text{A}^-} \approx \lambda_{\text{H}^+} (\text{const} / y) + (\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{A}^-}) y.$$

При увеличении величины y первое слагаемое уменьшается, а второе линейно возрастает. Суммарный эффект может быть различным, в частности, удельная электропроводность раствора при увеличении y может проходить через минимум.

Для «щелочной» области ($y > a$) получаем другое уравнение:

$$\begin{aligned} \chi &= \lambda_{\text{K}^+} C_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} C_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{A}^-} C_{\text{A}^-} = \lambda_{\text{K}^+} y + \lambda_{\text{OH}^-} (y - a) + \lambda_{\text{A}^-} a = \\ &= y \lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} - a \lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{A}^-}. \end{aligned}$$

В точке эквивалентности в растворе присутствует только ацетат калия:

$$\chi = a \lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{A}^-}.$$

Видно, что в «щелочной» области удельная электропроводность увеличивается при увеличении y , т. е. при добавлении КОН.

Таким образом, зависимость χ от y в «кислой» и «щелочной» областях описывается разными выражениями. В точке эквивалентности на зависимости χ от y должен наблюдаться излом, а на зависимости $\frac{d\chi}{dy}$ от y – скачок.

Цель работы в варианте 2 состоит в том, чтобы определить концентрацию раствора слабой кислоты титрованием с КОН. Кроме этого по полученным результатам можно:

- оценить ионную электропроводность λ_{A^-} . Для этой оценки следует использовать значение λ_{K^+} , определённое при выполнении первого варианта работы, или значение, взятое из справочника;
- определить эквивалентную электропроводность 0,01 N растворов ацетата калия и уксусной кислоты, сопоставить их со справочными данными.

В расширенном варианте выполнения работы можно изучить зависимость вида кривой титрования от исходной концентрации уксусной кислоты и объяснить полученные результаты, а также использовать другие слабые одноосновные кислоты. Рекомендуется получить более точное теоретическое выражение для зависимости удельной электропроводности χ от y в «кислой» области и сопоставить его с экспериментальными данными. Порядок проведения измерений аналогичен варианту 1.

Вариант 3. Титрование смеси сильной и слабой кислот. Рекомендуется использовать эквимолекулярную смесь соляной кислоты и уксусной кислоты. Обозначим их начальные концентрации как a_w (weak) и a_s (strong).

При титровании щёлочью смеси соляной и уксусной кислот можно выделить три области.

«Кислая область 1» $\{y < a_s\}$. Будем считать в первом приближении, что в присутствии соляной кислоты диссоциация уксусной кислоты подавляется, и она ведет себя как неэлектролит. При титровании в растворе присутствуют ионы H^+ , K^+ , Cl^- и недиссоциированная уксусная кислота. При добавлении щёлочи удельная электропроводность раствора χ линейно уменьшается. Ожидается, что её зависимость от величины y примерно такая же, как в варианте 1.

«Кислая область 2» $\{a_s < y < (a_s + a_w)\}$. Можно считать, что в этой области происходит титрование слабой (уксусной) кислоты, а сильная кислота полностью оттитрована. Ожидается зависимость χ от y , подобная наблюдавшейся в варианте 2.

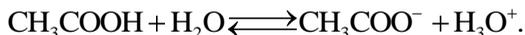
«Щелочная область» $\{y > (a_s + a_w)\}$. Обе кислоты оттитрованы, электропроводность раствора возрастает по мере добавления щёлочи. При переходе к «щелочной области», как и в вариантах 1 и 2, на кривой титрования наблюдается излом, что позволяет легко определить суммарную концентрацию кислоты.

Переход от «кислой области 1» к «кислой области 2» выражен не так отчётливо, как переход к «щелочной области». Тем не менее, ориентировочно концентрация слабой кислоты также может быть определена.

Вариант 4. Титрование двухосновной (например, щавелевой) кислоты. Если при диссоциации по первой ступени кислота ведёт себя как сильная, а по второй ступени – как слабая, то наблюдаемая картина титрования аналогична варианту 3.

5.3.2. Работа Кн-2. Определение константы диссоциации уксусной кислоты

В водных растворах уксусная кислота гидролизуется с образованием ионов ацетата и гидроксония:



Константа равновесия реакции гидролиза, выраженная через активности, определяется уравнением

$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\alpha^2 C_A}{(1-\alpha) \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{f_+ \cdot f_-}{f_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (5.10)$$

где C_A – исходная концентрация кислоты в моль/л; α – степень гидролиза; $C_{\text{H}_2\text{O}}$ – концентрация воды; f_i – коэффициенты активности; $C_A \ll C_B$. Поскольку в разбавленном растворе концентрация воды постоянна, её можно включить в константу равновесия, которую в этом случае называют константой диссоциации $K_a = K \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$.

Если считать, что неидеальность раствора обусловлена только эффектами теории Дебая – Хюккеля, то коэффициенты активности незаряженных частиц: воды и недиссоциированной кислоты, можно

положить равными единице, а произведение коэффициентов активности катиона и аниона найти, вводя среднеионный коэффициент активности f_{\pm} :

$$f_{\pm} = \sqrt{f_{+} \cdot f_{-}}, \quad \lg f_{\pm} = -\frac{A\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}},$$

где I – ионная сила раствора; A и B – константы; $\lg f_{\pm}$ – десятичный логарифм. При 25 °С для водного раствора 1,1-валентного электролита $A = 0,509$, $B \approx 1$.

Уравнение (5.10) можно переписать как

$$\lg K_a = \lg \frac{\alpha^2 C_A}{(1-\alpha)} - \frac{2 \cdot 0,509 \sqrt{\alpha C_A}}{1 + \sqrt{\alpha C_A}} \approx \lg \frac{\alpha^2 C_A}{(1-\alpha)} - \frac{\sqrt{\alpha C_A}}{1 + \sqrt{\alpha C_A}}.$$

Учтено, что для 1,1-валентного электролита ионная сила равна произведению его концентрации на степень диссоциации.

Для нахождения степени диссоциации нужно использовать уравнение Дебая – Хюккеля – Онзагера (5.6), которое можно представить в виде

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0 - b_1 + b_2 \lambda_0 \sqrt{\alpha C_A}}.$$

Для его решения можно воспользоваться методом итераций, в качестве первого приближения принять, что

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}.$$

Это приближение состоит в том, что единственной причиной отличия λ от λ_0 полагается неполная диссоциация электролита.

Для последующих приближений следует пользоваться выражением

$$\alpha_{i+1} = \frac{\lambda}{\lambda_0 - b_1 + b_2 \lambda_0 \sqrt{\alpha_i C_A}}.$$

Обычно достаточно вычислить α во втором приближении.

Цель лабораторной работы – определить константу диссоциации уксусной кислоты кондуктометрическим методом при температуре 25 °С.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- мерные колбы на 100 мл – 10 шт.;
- две бюретки;
- измерительная ячейка;
- термостат;
- кондуктометр с выносным датчиком.
- готовый контрольный раствор КСl 0,01 N, приготовленный из фиксанала;
- два исходных готовых раствора уксусной кислоты ($C_1 \approx 0,5$ N и $C_2 \approx 0,1$ N, точное значение концентрации указано на бутылках с растворами);
- деионизованная или свежекипячёная дистиллированная вода;

Подготовка к проведению измерений

В мерных колбах на 100 мл готовят рабочие растворы уксусной кислоты разбавлением исходных растворов CH_3COOH кипячёной дистиллированной или деионизованной водой. Всего готовят 10 растворов с концентрациями от 0,3 до 0,005 моль/л. Рекомендуемые концентрации: 0,3 N; 0,25 N; 0,2 N; 0,15 N; 0,1 N; 0,075 N; 0,05 N; 0,03 N; 0,01 N; 0,005 N. Растворы термостатируют при 25 °С. Концентрации этих растворов должны быть известны с точностью до третьего знака, однако не нужно стремиться к тому, чтобы они выражались круглыми числами.

Освобождают бюретку от находившегося в ней раствора и заполняют её до метки раствором ($\approx 0,5$ N) из бутылки. В мерные колбы на 100 мл наливают при помощи бюретки рассчитанные количества растворов CH_3COOH , доводят до метки водой.

Первые три приготовленных раствора ставят термостатироваться и готовят остальные растворы, повторяя те же самые операции. Для приготовления последних трёх растворов используют исходный раствор кислоты с концентрацией $\approx 0,1$ N.

Заливают в измерительную ячейку контрольный раствор КСl, измеряют УЭП. Результат используют для проверки калибровки кондуктометра и введения дополнительной поправки.

Проведение измерений

Через 10 минут извлекают из термостата колбу с раствором 1 и заливают его в измерительную ячейку. Погружают в ячейку датчик. На освободившееся место устанавливают в термостат колбу с

раствором 4.

На дисплее кондуктометра отображается температура раствора в ячейке. После установления температуры 25 °С измеряют значения удельной электропроводности. Затем проводят измерение с раствором 2 и т. д. Данные заносят в таблицу, рассчитывают степень диссоциации кислоты (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Расчёт степени диссоциации кислоты

Номер опыта	Конц. кислоты, C_A моль/л	Удельная электропроводность, χ См·см ⁻¹	Эквивалентная электропроводность, λ См·см ² ·моль ⁻¹	Степень диссоциации, (первое приближение), $\alpha_1 = \lambda / \lambda_0$	Степень диссоциации, (второе приближение), α_2
1					
...					
10					

Для определения константы диссоциации заполняют табл. 5.2.

Таблица 5.2

Расчёт константы диссоциации кислоты

Номер опыта	C_A моль / л	α_2	$\sqrt{\alpha C_A}$	$\lg \frac{\alpha^2 C_A}{(1-\alpha)}$	$\frac{\sqrt{\alpha C_A}}{1 + \sqrt{\alpha C_A}}$	$\lg K_a$	K_a
1							
...							
10							

При выполнении работы вместо уксусной кислоты могут быть взяты другие кислоты: муравьиная, пропионовая, масляная и т. п.

Отчёт о работе должен содержать:

- название кислоты, с которой работали;
- заполненные табл. 5.1 и 5.2;
- рассчитанное значение константы диссоциации кислоты и справочное значение константы диссоциации кислоты.

Контрольные вопросы

1. Что такое удельная электропроводность раствора электролита?

Эквивалентная электропроводность раствора электролита?

2. Назовите единицы измерения следующих величин: сопротивление, удельная электропроводность, эквивалентная электропроводность, подвижность иона, число переноса.

3. Почему для измерения электропроводности растворов электролитов используют переменный ток? Способы снижения поляризации электродов.

4. Как учитывается форма сосуда, в котором проводятся кондуктометрические измерения?

5. Устройство используемого кондуктометра.

6. Теория Дебая – Хюккеля. Какие величины она позволяет рассчитать? Какая модель используется при построении теории?

7. Объясните, почему эквивалентная электропроводность раствора слабой кислоты возрастает при уменьшении её концентрации.

Приложение 5.1

Справочные данные по электропроводности электролитов

Таблица 5.3

**Предельные ионные электропроводности λ_i^0 ионов
в водном растворе при 25 °С [См·см²·г-экв⁻¹]**

Катионы	λ_i^0	Анионы	λ_i^0
H ⁺	349,8	ОН ⁻	198,3
Li ⁺	36,68	F ⁻	55,4
Na ⁺	50,10	Cl ⁻	76,35
K ⁺	73,50	Br ⁻	78,14
Rb ⁺	77,81	I ⁻	78,84
Ag ⁺	61,90	ClO ₄ ⁻	67,36
NH ₄ ⁺	73,55	BrO ₃ ⁻	55,74
¹ / ₂ Ca ²⁺	59,50	NO ₃ ⁻	71,46
¹ / ₂ Ba ²⁺	63,63	HCOO ⁻	54,6
¹ / ₂ Mg ²⁺	56,6	CH ₃ COO ⁻	40,9
¹ / ₂ Cd ²⁺	54,0	C ₂ H ₅ COO ⁻	35,8
¹ / ₃ La ³⁺	69,7	C ₃ H ₇ COO ⁻	32,6

Таблица 5.4

Удельная электропроводность растворов KCl См·м⁻¹

Концентрация KCl, моль/л	Температура, °С		
	0	20	25
0,01	0,0776	0,1278	0,1413
0,02	0,1521	0,2501	0,2765
0,1	0,715	1,167	1,288
1,0	6,541	10,207	11,180

6. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

6.1. Потенциометрия

Потенциометрия – электрохимический метод изучения реакций в растворах с участием ионов, основанный на измерении равновесного электродного потенциала индикаторного электрода, погружённого в исследуемый раствор.

Потенциометрию широко применяют в аналитической химии для измерения концентрации ионов водорода (рН-метрия), а также других ионов (ионометрия).

Ниже кратко изложены основные понятия, уравнения и дано описание устройств, необходимых для выполнения предлагаемых лабораторных работ. Более расширенное и точное понимание метода потенциометрии и её приложений требует знакомства со специальной литературой, ссылки на которую имеются в конце этой главы [1–6]. Рекомендуется также прочесть нескольких полезных статей, написанных живым и понятным языком и опубликованных в Соросовском образовательном журнале [7–10].

6.1.1. Что такое электрод?

Первыми рукотворными устройствами, составленными из двух электродов, были гальванические элементы – химические источники тока, вырабатывающие электрическую энергию за счёт прямого преобразования химической энергии окислительно-восстановительных реакций. В раскопках шумерских поселений, относящихся к третьему тысячелетию до нашей эры, археологи нашли предметы, которые могли функционировать как электрохимические устройства. Это глиняные и терракотовые горшки с асфальтовой пробкой, через которую были пропущены железный и медный стержни. Когда в них залили морскую воду – доступный в те времена электролит, оказалось, что они вполне сохранили способность вырабатывать электрический ток.

В 2000 г. было отмечено 200-летие «Вольтова столба», который, по мнению французского физика Д. Араго, представляет собой «снаряд, чуднее которого не изобретал человек, не исключая даже телескопа и паровой машины». В этом устройстве два металла (медь и цинк) разделялись картоном или кожей, смоченной солёной водой.

Электрод – это гетерогенная система, состоящая минимум из двух фаз. Одна из фаз обладает электронной проводимостью и содержит металл. Другая фаза обладает ионной проводимостью. Рассмотрим в качестве примера элемент Даниэля – Якоби (1836 г.), где один электрод представляет собой медную пластинку, находящуюся в растворе сульфата меди, а другой электрод – цинковую пластинку в растворе сульфата цинка. Растворы имеют между собой жидкостное соединение в виде электролитического ключа, представляющего собой стеклянную трубку, заполненную насыщенным раствором KCl и загустителем (агар-агаром) (рис. 6.1).

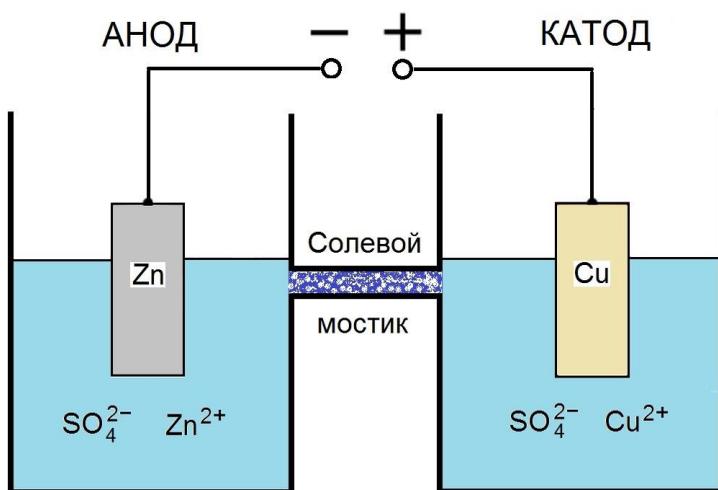


Рис. 6.1. Гальванический элемент Даниэля – Якоби

Важно заметить, что электрод – это не одна только металлическая пластинка, а металлическая пластинка с окружающим её раствором электролита, содержащим ионы, которые участвуют в окислительно-восстановительной реакции на границе раздела фаз. Металлические части электродов при работе элемента Даниэля – Якоби выполняют двойную функцию: они являются реагентами в электродных реакциях окисления и восстановления и одновременно играют роль своеобразной «банки с электронами», являющимися участниками электрохимического процесса. В гальваническом

элементе один из двух электродов называют катодом. Электродная реакция на катоде – это реакция восстановления ($M^{2+} + 2e^- \rightarrow M$), в гальваническом элементе катод заряжен положительно. В этой реакции участвуют электроны из металлической пластинки, которая является донором электронов, и катионы M^{2+} . Другой электрод называют анодом. Электродная реакция на аноде – это реакция окисления ($M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$), в гальваническом элементе анод заряжен отрицательно. Для протекания реакции окисления нужен акцептор электронов, которым также служит металлическая пластинка. В элементе Даниэля – Якоби медный электрод является катодом, а цинковый электрод – анодом. Названия «катод» и «анод» для химических источников тока и их полярность определены стандартом РФ (ГОСТ Р МЭК 60050-482-2011, введён с 01.07.2012).

Роль металлической части электрода как «сосуда с электронами» ещё более отчётливо проявляется при рассмотрении электрода, состоящего из платиновой пластинки и раствора, содержащего катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . В электрохимической ячейке, где этот электрод является катодом, в нём протекает реакция восстановления $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$. Поставщиком электронов служит пластина из платины – металла химически инертного в данной электродной реакции. Окислительно-восстановительная реакция, в которой участвуют ионы железа, протекает на границе раздела фаз «Pt|электролит». Впрочем, реакция в отдельно взятом электроде быстро прекращается, так как при восстановлении железа(III) платиновая пластинка, теряя электроны, приобретает положительный заряд, а раствор заряжается отрицательно. Разумеется, электроны не существуют в растворе в свободном виде, а лишь в составе продукта электродной реакции, в данном случае – Fe^{2+} . В результате появляется разность потенциалов между металлом и раствором, которая препятствует дальнейшему протеканию процесса.

Задачей потенциометрии является измерение этой разности потенциалов, называемой в условиях равновесия *потенциалом электрода* (φ). Прямое определение потенциала электрода затруднительно, но для практических целей достаточно провести его измерение относительно другого электрода (электрода сравнения). В качестве эталонного электрода сравнения выбран нормальный водородный электрод (НВЭ), потенциал которого в стандартных

условиях ($P = 1$ бар, $a(\text{H}^+) = 1$ М) при $T = 25$ °С принимают равным нулю.

Сложность прямого измерения потенциала отдельно взятого электрода средствами обычной электротехники состоит в том, что любые вольтметры присоединяются к исследуемому источнику напряжения металлическими проводами и не рассчитаны на контакт с раствором электролита. В месте такого контакта появится разность потенциалов между проводом и раствором, которая исказит результаты измерения, поскольку потенциал возникшего «незапланированного» электрода плохо контролируется. Использование НВЭ или другого специально приготовленного *электрода сравнения*, вместо такого «незапланированного», обеспечивает воспроизводимость измерения разности электродных потенциалов. При проведении измерения относительно электрода сравнения растворы электролитов правого и левого электродов соединяют электролитическим ключом (солевым мостиком), а вольтметр подсоединяют к металлическим частям электродов.

В некоторых случаях раствор электролита может быть общим для обоих электродов. Электрохимическую ячейку, в которой оба электрода помещены в один общий электролит, называют *ячейкой без переноса*.

6.1.2. Термодинамика гальванического элемента. Уравнение Нернста

Основной характеристикой гальванического элемента является разность потенциалов между катодом и анодом, которую называют также *электродвижущей силой* (ЭДС). С точки зрения термодинамики химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, характеризуется стандартным изменением термодинамического потенциала Гиббса. Рассмотрим связь этих величин на примере элемента Даниэля – Якоби, имея в виду, что соотношения, которые будут получены, легко обобщить.

Как уже отмечалось, в условиях равновесия между металлической пластинкой (медной или цинковой) и раствором электролита имеется разность потенциалов, поэтому перемещение электрона от металла в раствор сопряжено с совершением работы. Известно, что при перемещении заряда q [кулон] между точками с разностью потенциалов E [вольт] совершается работа $W = q \cdot E$ Дж. Например,

когда один электрон проходит разность потенциалов 1 В, совершается работа 1 электронвольт (эВ), или $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Если перемещается 1 моль частиц, каждая из которых имеет положительный или отрицательный заряд, эквивалентный заряду Z электронов, то работа равна

$$W = Z \cdot F \cdot E, \quad (6.1)$$

где $F = 96\,485$ Кл/моль – число Фарадея, а Z – зарядовое число, безразмерная величина.

Фундаментальное уравнение для изменения потенциала Гиббса в обратимом процессе, в котором совершается полезная работа W' , выглядит следующим образом:

$$dG = -SdT + VdP - \delta W'.$$

Если T и P постоянны, то изменение потенциала Гиббса при протекании реакции равно полезной работе, или *максимальной полезной работе*, если процесс проводится обратимо:

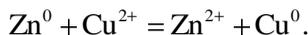
$$\Delta_r G = -W'. \quad (6.2)$$

При этом знаки $\Delta_r G$ и W' противоположны. Сопоставляя выражения (6.1) и (6.2), получаем очень важное соотношение между легко измеряемой величиной E и изменением потенциала Гиббса в ходе реакции:

$$\Delta_r G = -ZFE. \quad (6.3)$$

где E – разность электродных потенциалов.

Рассмотрим элемент Даниэля – Якоби, в котором протекает реакция



Измеряя разность потенциалов E между цинковой и медной пластинками, мы получаем величину $\Delta_r G$ и затем многие другие термодинамические характеристики реакции. Так, дифференцируя соотношение (6.3) по температуре, получаем изменение энтропии в ходе реакции:

$$\Delta_r S = - \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_P = ZF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P.$$

Следовательно, измерение температурного коэффициента разности электродных потенциалов гальванического элемента эквивалентно

измерению изменения энтропии протекающей в нём химической реакции.

Уравнение изотермы химической реакции применительно к процессу в элементе Даниэля – Якоби выглядит следующим образом:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})},$$

где $a(\text{Zn}^{2+})$ и $a(\text{Cu}^{2+})$ – активности соответствующих ионов в растворах, а $\Delta_r G^\circ$ – стандартное изменение потенциала Гиббса.

Если разделить обе части этого уравнения на $(-ZF)$ и учесть соотношение (6.3), получим *уравнение Нернста* для процесса в элементе Даниэля – Якоби:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})},$$

где Z – число электронов, переносимое при протекании одного акта реакции, а E° (0,916 В) – разность стандартных электродных потенциалов.

В общем случае уравнение Нернста может быть записано как

$$E = E^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln \Pi a_i^{v_i}, \quad (6.4)$$

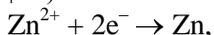
где E° – стандартная разность электродных потенциалов гальванического элемента, т.е. значение, которое принимает величина E , если активности ионов и летучести газов, входящие в уравнение Нернста, равны единице. Величина E° связана с константой равновесия K токообразующей реакции:

$$E^\circ = \frac{RT}{ZF} \ln K.$$

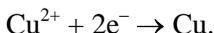
Иногда при написании уравнения Нернста в произведение реакции включают активности реагентов входящих в состав конденсированных фаз, а затем полагают их равными единице. Если твёрдые фазы представляют собой чистые вещества, то такой приём полезен как мнемоническое правило. Если же этими фазами являются амальгамы или твёрдые растворы нескольких веществ, то учёт их активностей необходим.

Уравнение Нернста применимо не только к гальваническому элементу в целом, но и к составляющим его электродам. Следует

учитывать, что электродные реакции принято записывать в справочниках как реакции восстановления. Поэтому цинковому электроду (электроду $Zn^{2+}|Zn$) отвечает электродная реакция



а медному электроду (электроду $Cu^{2+}|Cu$) – электродная реакция



Уравнение Нернста для этих электродов имеет вид

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a(Zn^{2+}),$$

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a(Cu^{2+}).$$

Для электрода $Pt | Fe^{3+}, Fe^{2+}$

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(Fe^{3+})}{a(Fe^{2+})}.$$

В общем случае уравнение Нернста для электрода может быть записано как

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\Pi(ox)}{\Pi(red)}, \quad (6.5)$$

где $\Pi(ox)$ и $\Pi(red)$ – произведения активностей окисленных и восстановленных форм соответственно.

Как известно, для самопроизвольно протекающего процесса при $P, T = \text{const}$ выполняется условие $\Delta G < 0$. Поэтому в силу соотношения (6.3) реакция в гальваническом элементе будет самопроизвольно протекать слева направо, если $E > 0$. Чтобы это условие автоматически выполнялось, используют следующие правила записи гальванического элемента.

1. При символической записи гальванического элемента его изображают таким образом, чтобы левый электрод был анодом (на нём протекает окисление), а правый – катодом (на нём идёт восстановление). Например, в элементе Даниэля – Якоби процесс на левом электроде $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$ (окисление), процесс на правом электроде $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$ (восстановление). Данный элемент изображается как $Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu$. При этом одинарная вертикальная черта означает границу раздела фаз, двойная черта – солевой

мостик. Символы потенциалопределяющих ионов, находящихся в фазе электролита, пишутся через запятую.

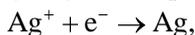
2. ЭДС элемента равна разности электродных потенциалов катода (справа) и анода (слева) $E = \varphi_{\text{прав}} - \varphi_{\text{лев}}$.

3. Стандартные электродные потенциалы, приводимые в справочниках, даны для электродных реакций, записанных как реакции восстановления. Стандартный потенциал электрода равен разности электродных потенциалов элемента, в котором исследуемый электрод является правым, а нормальный водородный электрод – левым. Как отмечалось выше, стандартный потенциал электрода определяется в условиях, когда активности ионов и летучести газов, участвующих в электродной реакции, равны единице, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 1\text{ бар}$.

6.1.3. Наиболее распространённые типы электродов

Электрод первого рода представляет собой металл, опущенный в раствор, содержащий ионы этого же металла. Если такой электрод в гальваническом элементе является анодом, то металл при протекании реакции окисляется и растворяется. Элемент Даниэля – Якоби составлен из электродов первого рода.

Серебряный электрод $\text{Ag}^+|\text{Ag}$, в котором протекает реакция



также является электродом первого рода. Его потенциал равен

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+). \quad (6.6)$$

Электрод второго рода состоит из металла, покрытого слоем труднорастворимого соединения этого металла и опущенного в раствор соли, содержащей тот же анион, что и в используемом труднорастворимом соединении металла. Потенциал электрода второго рода зависит от концентрации аниона, не участвующего в окислительно-восстановительной реакции.

На первый взгляд это определение кажется странным, однако заметим, что в нём не утверждается, что потенциал электрода второго рода не зависит от концентрации катионов металла, принимающего участие в окислительно-восстановительной реакции.

Примерами электродов второго рода являются хлорсеребряный и каломельный электроды.

Хлорсеребряный электрод $\text{Cl}^-, \text{AgCl} | \text{Ag}$ – изготавливают следующим образом. Поверхность серебряной проволоки электролитическим способом покрывают тонким слоем хлорида серебра, в качестве электролита используют раствор, содержащий хлорид-ионы. Поскольку ионы Cl^- напрямую не участвуют в электродной реакции, то потенциал электрода, в соответствии с уравнением Нернста, не должен зависеть от их концентрации, а будет определяться концентрацией ионов серебра. Это верно, но с оговоркой: сама эта концентрация в данном случае задаётся концентрацией хлорид-ионов и произведением растворимости твёрдого осадка AgCl . Поэтому изменение концентрации хлорид-ионов всё-таки влияет на электродный потенциал. Действительно, учитывая произведение растворимости

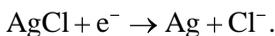
$$L(\text{AgCl}) = [a(\text{Ag}^+)] \cdot [a(\text{Cl}^-)],$$

можно переписать выражение (6.6) как

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+) = \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{L(\text{AgCl})}{a(\text{Cl}^-)} = \\ &= \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln L(\text{AgCl}) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-) = \varphi_2^\circ - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-). \end{aligned} \quad (6.7)$$

Здесь φ° – стандартный электродный потенциал серебряного электрода первого рода, а φ_2° – стандартный электродный потенциал хлорсеребряного электрода второго рода. Видно, что величина концентрации хлорид-ионов однозначно определяет потенциал хлорсеребряного электрода.

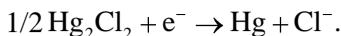
Полуреакция для хлорсеребряного электрода может быть записана следующим образом



Хлорсеребряный электрод обладает постоянным и хорошо воспроизводимым потенциалом. В электрохимических ячейках он широко используется в качестве электрода сравнения.

Каломельный электрод $\text{Cl}^-, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ представляет собой каплю ртути, поверхность которой полностью покрыта каломелью (закисной хлористой ртутью). Электролитом является насыщенный раствор KCl или раствор KCl с концентрацией от 1,0 до 3,8 М.

Электродная реакция для такого электрода записывается следующим образом:



Потенциал каломельного электрода, как и хлорсеребряного электрода, определяется активностью ионов Cl^- :

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-).$$

Электроды на основе инертных благородных металлов (Pt, Au, Pd, Ir). Потенциал этих электродов определяется только окислительно-восстановительными свойствами реагентов и не зависит от материала металлической части электрода. Примером является водородный электрод Pt, $\text{H}_2|\text{H}^+$, изображённый на рис. 6.2, в котором протекает реакция $\text{H}^+ + e^- \rightarrow 1/2\text{H}_2$. Он представляет собой пластинку из платинированной платины, погружённую в электролит, как правило, в раствор кислоты, через который пропускают водород со скоростью 2–3 пузырька в секунду. Потенциал водородного электрода равен

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{P_{\text{H}_2}^{0.5}}. \quad (6.8)$$

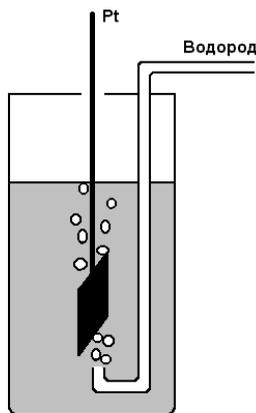


Рис. 6.2. Водородный электрод

Если давление водорода равно 1 бар и активность ионов водорода в растворе равна 1 моль/л, то водородный электрод называют *нормальным водородным электродом* (НВЭ). Стандартный электродный потенциал НВЭ принят равным нулю при 25 °С. Водородный электрод можно использовать в широком диапазоне температур и pH. Он может работать в щелочных растворах до концентрации 4 М, в растворах серной кислоты – до 17 М. К недостаткам водородного электрода следует отнести высокие требования к чистоте водорода и электролита.

6.1.4. Объединение электродов в измерительную ячейку

Измерительная ячейка, как и гальванический элемент, состоит из двух электродов, соединённых друг с другом. Поскольку состав электролита в левом и правом полуэлементах различен, разработаны специальные способы их соединения. Существуют электрохимические ячейки с жидкостными соединениями и элементы без жидкостных соединений.

Один из возможных способов жидкостного соединения электродов уже упоминался выше: это использование электрохимического ключа или солевого мостика. Солевой мостик представляет собой стеклянную трубочку, заполненную очень вязким гелеобразным раствором хлорида калия, например, насыщенным раствором KCl в агар-агаре. Выбор хлорида калия в качестве электролита для заполнения солевого мостика определяется тем, что подвижности ионов и числа переноса ионов K^+ и Cl^- примерно одинаковы (73,5 и 76,3 $cm^2 \cdot om^{-1} \cdot mоль^{-1}$, соответственно). Поэтому при протекании электрического тока через солевой мостик, заполненный раствором KCl, на его границах не возникает так называемый диффузионный потенциал.

Возникновение диффузионного потенциала при протекании электрического тока через электролит связано с тем, что перенос зарядов осуществляется катионами и анионами не в одинаковой степени. Поэтому при протекании тока через электролит, заполняющий солевой мостик, в котором анионы и катионы обладают разной подвижностью, на границах раздела с жидкими фазами, которые он соединяет, появляется дополнительная разность потенциалов. Если мостик заполнен раствором хлорида калия, этот эффект минимален, потому что подвижности обоих ионов близки и токи, определяемые диффузией анионов и катионов через жидкостное соединение, равны по величине. Такое соединение называют *равнопроводящим*. Кроме хлорида калия для заполнения солевого мостика можно использовать растворы KNO_3 , NH_4NO_3 , $RbCl$.

Иногда можно использовать один и тот же электролит в каждом из электродов. Электрохимические ячейки, в которых оба электрода погружаются в один общий электролит, называются ячейками без переноса. Например, в элементе, составленном из водородного электрода и хлорсеребряного электрода, в качестве электролита

можно взять раствор HCl, общий для обоих электродов. При этом никакого дополнительного соединения не требуется.

6.1.5. Измерение ЭДС элемента

Для измерения ЭДС гальванического элемента, т. е. разности равновесных потенциалов электродов, взятой со знаком плюс, в принципе достаточно использовать обычный вольтметр. Однако, чтобы полученное значение соответствовало равновесным условиям, необходимо, чтобы значение тока в измерительной цепи было минимальным. Для этого можно применять компенсационные схемы или использовать вольтметр с большим входным сопротивлением (десятки или сотни МОм). Последнему условию удовлетворяют электрические схемы рН-метров и иономеров, и в этих приборах обычно предусмотрена функция измерения ЭДС.

6.1.6. Измерение рН

Важнейшей задачей потенциометрии является измерение рН водных растворов. Ясно, что для этой цели подходит любой электрод, потенциал которого зависит от концентрации (активности) ионов водорода. Можно использовать, например, водородный электрод, описанный выше. В качестве электрода сравнения можно использовать НВЭ. Если водород подаётся под давлением 1 бар, то потенциалы электрода сравнения и измерительного электрода равны соответственно

$$\varphi_{\text{лев}} = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(H^+)}{P_{H_2}^{0.5}} = \varphi^{\circ},$$

$$\varphi_{\text{прав}} = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(H^+)}{P_{H_2}^{0.5}} = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a(H^+),$$

а разность электродных потенциалов гальванического элемента равна

$$E = \varphi_{\text{прав}} - \varphi_{\text{лев}} = \frac{RT}{F} \ln a(H^+) = -\frac{2,3RT}{F} pH.$$

Достоинством такого метода определения рН является отсутствие необходимости калибровки, так как измерение даёт абсолютный результат. Однако для рутинных измерений рН водородный электрод неудобен, поскольку требуется источник газообразного водорода (баллон или генератор).

В рН-метрах промышленного производства обычно используют так называемые стеклянные электроды. Стеклянный электрод не относится к группе электродов, которые были описаны до этого. Механизм возникновения электродного потенциала у стеклянного электрода связан не с окислительно-восстановительной реакцией, а с мембранными процессами, напоминающими, в известной степени, осмотические явления.

Принцип работы стеклянного электрода легко понять, если мысленно представить себе мембрану, обладающую селективной проводимостью (высоким значением коэффициента диффузии) для ионов водорода, которая разделяет два раствора с различной концентрацией H^+ . Пусть активность ионов водорода в стандартном растворе слева от мембраны равна 0,1 М, а активность (концентрация) ионов водорода в исследуемом растворе справа от мембраны ниже, чем слева. В таком случае возникнет диффузионный поток ионов H^+ через мембрану слева направо, стремящийся выровнять концентрации. Однако через некоторое время процесс остановится, поскольку между растворами возникнет разность потенциалов, противодействующая дальнейшему переносу протонов.

Эта разность потенциалов в состоянии равновесия будет однозначно связана с активностью ионов H^+ в исследуемом растворе и может быть использована для определения рН. В простейшем случае такая связь передаётся уравнением Доннана, совпадающим по виду с уравнением Нернста:

$$\varphi_H = \varphi_H^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a(H^+),$$

где величина φ_H° зависит только от материала мембраны, вида электрода и температуры. Потенциал некоторых стеклянных электродов описывается уравнением Доннана при изменении рН в пределах от 0 до 10, т. е. при изменении активности H^+ на 10 порядков.

Однако прямое измерение разности потенциалов между стандартным и исследуемым растворами наталкивается на ту же сложность, что и попытка прямого измерения потенциала отдельного электрода (см. разд. 6.1.1). В месте контакта жидких растворов с металлическими проводами, идущими от вольтметра, возникают скачки электрического потенциала, и результат измерения стано-

вится некорректным. Необходимо найти способ, как правильно соединить измерительный прибор с растворами электролитов.

Решение состоит в том, что нужно присоединить к растворам слева и справа от мембраны по дополнительному электроду (как правило, для этой цели используют хлорсеребряные электроды) и подключить вольтметр к металлическим частям этих электродов. Один из этих электродов называют внутренним вспомогательным электродом, а другой – внешним электродом сравнения (рис. 6.3). На схеме показан электролитический ключ, обозначенный буквой «К». Это может быть капилляр, настолько тонкий, что перемешивания растворов не происходит, или небольшое отверстие, перекрытое пористой перегородкой.

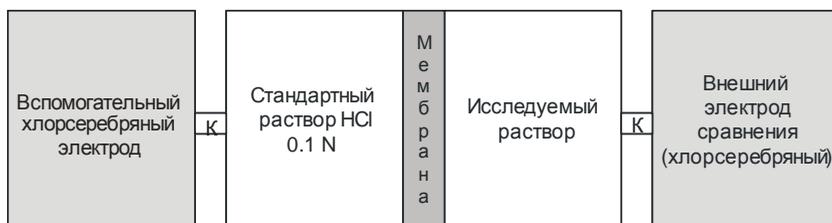


Рис. 6.3. Принципиальная схема измерительной ячейки со стеклянным электродом для определения pH

На самом деле внутренний вспомогательный электрод погружён непосредственно в стандартный раствор 0,1 N HCl. Поэтому в ячейке присутствуют только три раствора: стандартный раствор HCl (он же является электролитом для внутреннего вспомогательного электрода), исследуемый раствор и раствор KCl во внешнем электроде сравнения.

Вспомогательный электрод, стандартный раствор HCl и мембрана образуют устройство, называемое стеклянным электродом, внешний вид которого показан на рис. 6.4. Для измерения pH с помощью такого электрода нужен ещё электрод сравнения.



Рис. 6.4. Устройство стеклянного электрода

В качестве внешнего электрода сравнения используют хлор-серебряный электрод. Внутренним электролитом в нём является раствор хлорида калия, который соединяется с исследуемым раствором электролитическим ключом. Это может быть пористая керамика или тонкий капилляр (рис. 6.5).

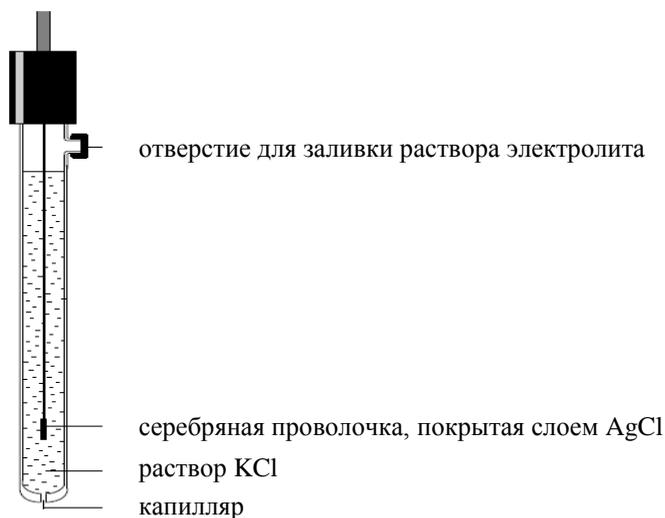


Рис. 6.5. Устройство хлорсеребряного электрода сравнения

Всё было бы хорошо, если бы удалось найти соответствующую мембрану с протонной проводимостью. В действительности в конструкции стеклянного электрода применяют стеклянные катионообменные мембраны, обладающие проводимостью не для протонов, а для ионов щелочных металлов. Стеклянный электрод представляет собой шарик из специального стекла (72% SiO_2 , 8% CaO , 20% Na_2O), припаянный к обычной стеклянной трубке [5]. На

стеклянной мембране, помещённой в водную среду, образуется тонкий ($\approx 10^{-4}$ мм) слой гидратированной кремниевой кислоты. Именно в этом слое происходит обмен протонами между растворами (стандартным и исследуемым) и мембраной. В схеме реакций, описывающих работу электрода, появляются стадии ионного обмена на границе раствор – стекло. Это усложняет теоретическое описание процесса, но не меняет принцип возникновения электродного потенциала. С практической точки зрения особенностью рН-метрии с использованием стеклянного электрода является необходимость его специфической подготовки в работе и калибровки по стандартным буферным растворам.

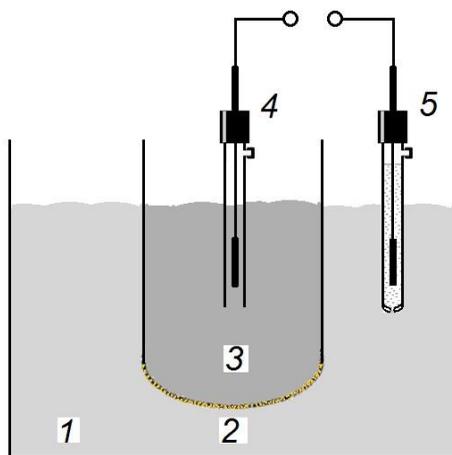


Рис. 6.6. Устройство ячейки для измерения рН: 1 – исследуемый раствор; 2, 3, 4 – стеклянный электрод (2 – мембрана, 3 – стандартный раствор, 4 – вспомогательный электрод); 5 – хлорсеребряный электрод сравнения

На рис. 6.6 схематически изображена измерительная ячейка для измерения рН с помощью стеклянного электрода.

рН-метры промышленного производства часто комплектуются стеклянным электродом, объединённым в один блок с электродом сравнения. Такая конструкция называется комбинированным электродом. Кроме комбинированного электрода в стаканчик с исследуемым раствором обычно погружается штатный датчик температуры рН-метра, который не следует путать с электродом сравнения. Комбинированный электрод, включающий вспомога-

тельный внутренний электрод, стеклянную мембрану и встроенный электрод сравнения, может выглядеть так, как показано на рис. 6.7.

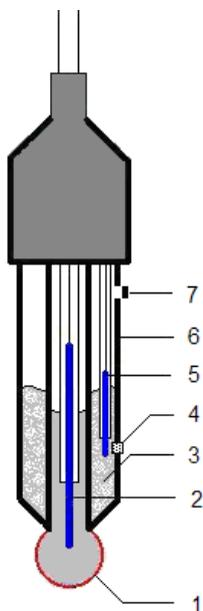


Рис. 6.7. Стеклянный электрод со встроенным электродом сравнения (комбинированный электрод): 1 – мембрана; 2 – внутренний вспомогательный хлорсеребряный электрод, в котором электролитом является раствор HCl; 3 – раствор KCl; 4 – электролитический ключ для гальванической связи раствора KCl с исследуемым раствором; 5 – электрод сравнения; 6 – стеклянный корпус; 7 – заливочное отверстие электрода сравнения. Комбинированный электрод погружают в исследуемый раствор (не показан на рисунке)

В заключение этого раздела приведём схему классификации электродов (рис. 6.8), включающую как гальванические электроды с электрохимической реакцией, так и электроды без неё.

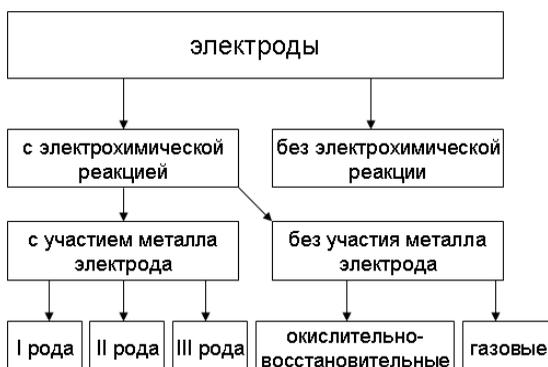


Рис. 6.8. Классификация электродов

6.1.7. Ионометрия

Ионометрия – это способ определения концентрации ионов в жидких растворах, основанный на использовании ионоселективных электродов, основным элементом которых служат мембраны, избирательно пропускающие ионы только одного вида. Исторически первым ионоселективным электродом, получившим широкое распространение, был стеклянный электрод для измерения рН. Исследования явлений, сопровождающих работу стеклянного электрода, привели к созданию различных мембран, избирательно проницаемых только для определённых катионов или только для определённых анионов.

Схема измерительной ячейки с ионоселективным электродом аналогична схеме ячейки со стеклянным электродом, показанной на рис. 6.6. Основным элементом в том и другом случае является мембрана, разделяющая два раствора электролита. Именно на ней возникает разность потенциалов, позволяющая измерить концентрацию определяемого иона. Остальные элементы ячейки играют очень важную, но вспомогательную роль.

Рассмотрим для примера анионообменную или твёрдую кристаллическую мембрану, обладающую ионной электропроводностью для анионов Cl^- и не проницаемую для других анионов и катионов. Пусть по одну сторону мембраны находится стандартный раствор, содержащий хлорид-ионы, например раствор KCl , а по другую – исследуемый раствор, содержащий ионы Cl^- в неизвестной концентрации. Как и в рассмотренном случае стеклянного электрода, концентрация ионов Cl^- по обе стороны мембраны будет стремиться к выравниванию, однако этому будет препятствовать возникающая разность потенциалов между растворами, разделёнными мембраной. Эта разность потенциалов в состоянии равновесия может быть использована для определения концентрации определяемых ионов в исследуемом растворе (в данном случае – хлорид-ионов).

Измерительная ячейка аналогична ячейке используемой для измерения рН (см. рис.6.6). Вспомогательный электрод является частью ионоселективного электрода и погружён во внутренний стандартный раствор. Внешний электрод сравнения заполняется раствором электролита, который контактирует с исследуемым

раствором через капилляр или электролитический ключ. Разность потенциалов между вспомогательным электродом и внешним электродом сравнения складывается из нескольких скачков потенциала на межфазных границах. В простом случае, когда мембрана проницаема лишь для одного типа ионов, величина электродного потенциала зависит от активности определяемого иона, а также от конструкции электрода. ЭДС такой ячейки описывается уравнением Доннана, схожим с уравнением Нернста:

$$E = E_M + 0,059 \cdot \lg a(Cl^-), \quad (6.9)$$

где E_M – сумма ЭДС, возникающих на границах раздела фаз:

- 1) между внутренним вспомогательным электродом и внутренним стандартным раствором определяемого иона;
- 2) между внутренним стандартным раствором и мембраной;
- 3) между электродом сравнения и исследуемым раствором.

Если определяемый ион (А) имеет заряд Z_A и активность a_A , то уравнение (6.9) можно записать как

$$E = E_M + \frac{0,058}{Z_A} \cdot \lg a_A. \quad (6.10)$$

В более сложном случае, когда кроме определяемого иона в растворе имеются другие мешающие ионы, способные вступать в реакции ионного обмена с мембраной, в уравнение (6.10) вводят показатель, учитывающий их влияние:

$$E = E_M + \frac{0,058}{Z_A} \cdot \lg \left[a_A + \sum_{a_B} K_{A/B} (a_B)^{Z_A/Z_B} \right],$$

где a_A – активность определяемого иона; a_B – активность мешающих ионов; Z_A – заряд определяемого иона с учётом знака, Z_B – заряд мешающего постороннего иона с учётом знака; $K_{A/B}$ – потенциометрический коэффициент селективности. Хорошие ионоселективные электроды обладают коэффициентом селективности 10^{-5} , т. е. тысячекратные и даже бóльшие избытки посторонних ионов не влияют на работу электрода. Потенциометрический коэффициент селективности стеклянного электрода – 10^{-10} – 10^{-14} . На сегодняшний день это лучший ионоселективный электрод.

Классификация ионоселективных электродов связана с материалом и особенностями строения мембраны. Различают твёрдые электроды на основе ионообменных смол, стёкол, моно- и поликри-

сталлов, а также жидкостные и плёночные электроды. На рис. 6.9 показан внешний вид ионоселективного электрода серии ЭЛИТ и приведены основные технические характеристики электродов этой серии при определении различных ионов.



Ион	Линейный диапазон, рХ	Диапазон значений рН анализируемого раствора	Мешающие ионы
NO_3^-	4,3 – 1,0	2,0 – 9,0	CO_3^{2-} , Cl^- , NO_2^-
K^+	5,0 – 1,0	2,0 – 9,0	NH_4^+ , Na^+
Ca^{2+}	5,0 – 1,0	2,0 – 9,0	Mg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+}
NH_4^+	4,7 – 1,0	3,0 – 8,5	K^+ , Na^+
Ag^+	5,0 – 1,0	3,0 – 9,0	Hg_2^+
F^-	5,0 – 1,0	4,0 – 7,0	Fe^{3+} , Al^{3+}
S^{2-}	5,0 – 1,0	13,0 – 14,0	Hg_2^+
Cu^{2+}	5,0 – 1,0	3,0 – 7,0	Hg_2^+ , Ag^+ , Fe^{3+}
Cl^-	4,0 – 1,0	3,0 – 9,0	S^{2-} , I^- , Br^-
Br^-	5,0 – 1,0	3,0 – 9,0	S^{2-} , I^- , Cl^-
I^-	5,0 – 1,0	3,0 – 9,0	S^{2-} , Cl^- , Br^-
CN^-	5,0 – 2,0	11,0 – 13,0	S^{2-} , I^- , Ag^+

Рис. 6.9. Ионоселективные электроды серии ЭЛИТ

6.1.8. Теория Дебая – Хюккеля

Теория Дебая – Хюккеля позволяет рассчитывать коэффициенты активности ионов в растворах, содержащих другие ионы. Для наглядности представим себе большой многозарядный ион, например, положительно заряженную коллоидную частицу, которая помещается в раствор электролита. Вблизи этой частицы происходит перераспределение ионов, возникает избыток анионов и недостаток катионов в сравнении со средней по раствору концентрацией. Если зафиксировать это распределение, или *ионную атмосферу*, и убрать из раствора коллоидную частицу, то в месте, где она располагалась, обнаружится потенциал, создаваемый

ионной атмосферой. Ясно, что если вернуть частицу обратно в раствор, то её энергия будет зависеть от электрического потенциала в точке, где она находится. Задача теории состоит в определении коэффициента активности (γ) заряженной частицы, зависящего от энергии её взаимодействия с ионной атмосферой. Выводы теории оказываются справедливыми не только для коллоидных частиц, но и для частиц небольшого размера, включая однозарядные ионы.

Энергия взаимодействия иона со своей ионной атмосферой E равна разности химических потенциалов иона в реальном растворе (растворе с ионной силой I) и растворе с нулевой ионной силой ($I = 0$), который мы будем считать идеальным:

$$E = \mu^I - \mu^0 = RT \ln \gamma.$$

Напомним, что ионной силой раствора называют величину

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2,$$

где C_i – молярная концентрация иона сорта i , Z_i – его заряд. Иногда при расчёте ионной силы используют моляльную концентрацию m_i .

Важно заметить, что рассчитываемый таким образом коэффициент активности учитывает неидеальность раствора, связанную только с влиянием ионной силы.

Логика дальнейшего расчёта, который мы не будем приводить полностью, состоит в следующем.

Потенциал ψ на расстоянии r от иона (коллоидной частицы) с зарядом Z в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ и нулевой ионной силой равен

$$\psi_0 = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon \cdot r}.$$

Распределение других присутствующих в растворе катионов и анионов вокруг центрального иона в таком потенциале задаётся формулой Больцмана. Потенциал, создаваемый всеми зарядами на расстоянии r от иона, можно получить, решая уравнение Пуассона. Решение для раствора с ионной силой I (моль/м³) при некоторых упрощающих предположениях выглядит так:

$$\psi_I = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon \cdot r} \exp(-r/D).$$

Величина D , называемая радиусом ионной атмосферы, равна

$$D = \left(\frac{k_B T \cdot 4\pi\epsilon_0 \epsilon}{8\pi e^2 N_A I} \right)^{1/2}.$$

Как и следовало ожидать, присутствие ионной атмосферы приводит к тому, что потенциал вокруг центрального иона падает более быстро, чем при нулевой ионной силе, поскольку заряд центрального иона частично экранируется. При $I \rightarrow 0$ радиус ионной атмосферы стремится к бесконечности, экспонента стремится к единице, а ψ_I стремится к ψ_0 .

Ясно, что потенциал ψ_a , создаваемый только ионной атмосферой без учёта вклада центрального иона, можно найти как разность величин ψ_I и ψ_0 :

$$\psi_a = \psi_I - \psi_0 = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 \epsilon \cdot r} \exp(-r/D) - 1.$$

Предполагая, что показатель экспоненты $\ll 1$, находим потенциал ионной атмосферы в месте расположения центрального иона при $r \rightarrow 0$:

$$\psi_a(0) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 \epsilon \cdot r} \left(1 - \frac{r}{D} - 1 \right) = -\frac{Ze}{D \cdot 4\pi\epsilon_0 \epsilon}.$$

Энергия взаимодействия центрального иона Ze со своей ионной атмосферой в расчёте на 1 моль равна

$$E = -\frac{Z^2 e^2 N_A}{2D \cdot 4\pi\epsilon_0 \epsilon}.$$

Искомый коэффициент активности находится как

$$\ln \gamma = \frac{E}{RT} = -\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0 \epsilon \cdot k_B T} \sqrt[3/2]{2\pi N_A 10^3} \cdot Z^2 \sqrt{I} = -A_0 Z^2 \sqrt{I},$$

где $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, e – заряд электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ кулон), численный коэффициент 10^3 вводится, чтобы ионную силу можно было подставлять в моль/л.

В системе CGSE эта формула выглядит так:

$$\ln \gamma = -\frac{e^3}{(\epsilon \cdot k_B T)^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi N_A}{10^3}} \cdot Z^2 \sqrt{I} = -A_0 Z^2 \sqrt{I},$$

где $k_B = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К, $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ единиц заряда электрона в системе CGSE. В таком виде она часто фигурирует в литературе.

Если вместо натурального логарифма использовать десятичный, а ионную силу подставлять в моль/л, то для воды при 25 °С величина A_0 равна 0,509:

$$\lg \gamma = -0,509 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I} \approx -0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}.$$

Эта формула известна как первое приближение теории Дебая – Хюккеля для коэффициента активности иона в растворе электролита. Для водных растворов 1,1-электролитов она справедлива до концентраций электролита порядка 10^{-2} М. Второе приближение учитывает конечный размер центрального иона и приводит к следующей формуле:

$$\lg \gamma = \frac{-A_0 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \approx \frac{-0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

В знаменателе перед корнем стоит размерный коэффициент (aB), a – диаметр иона, B – константа, зависящая от произведения ϵT . Как видно из таблицы, для ионов диаметром 0,3 нм, находящихся в водном растворе, произведение (aB) примерно равно 1 моль^{-1/2} л^{1/2}.

Таблица 6.1

Значения констант A и B для водных растворов

Т, °С	A , [моль ^{-1/2} л ^{1/2}]	B , [нм ⁻¹ моль ^{-1/2} л ^{1/2}]
25	0,509	3,29
30	0,514	3,30
35	0,519	3,31
40	0,524	3,32
50	0,535	3,34
60	0,547	3,37

Второе приближение справедливо до концентраций около 10^{-1} М. При бóльших концентрациях используют третье приближение:

$$\lg \gamma \approx \frac{-0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + CI.$$

Величина C – это эмпирическая константа.

Приведённые выше формулы дают возможность расчёта коэффициента активности отдельного иона, помещённого в раствор электролита с ионной силой I . При этом активность ионов данного сорта есть произведение коэффициента активности на их концентрацию. Поскольку при диссоциации электролита всегда образуют-

ся как катионы, так и анионы, то в большинстве случаев для характеристики свойств раствора достаточно знать комбинацию коэффициентов активности положительных и отрицательных ионов, называемую *среднеионным коэффициентом активности* γ_{\pm} . Для электролитов типа КСl или НСl, диссоциирующих на однозарядные катион и анион (1,1-валентные электролиты или 1,1 электролиты), среднеионный коэффициент активности γ_{\pm} по определению равен

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{+} \cdot \gamma_{-}}.$$

Для электролитов с другими типами валентности связь γ_{\pm} с коэффициентами γ_{+} и γ_{-} можно найти в учебниках и справочниках.

Зависимость среднеионного коэффициента активности от ионной силы раствора в первом, втором и третьем приближении теории Дебая – Хюккеля задаётся соотношениями, похожими на соответствующие формулы для отдельного иона:

$$\lg \gamma_{\pm} \approx -0,5 \cdot |Z_{+} Z_{-}| \cdot \sqrt{I},$$

$$\lg \gamma_{\pm} \approx \frac{-0,5 \cdot |Z_{+} Z_{-}| \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}},$$

$$\lg \gamma_{\pm} \approx \frac{-0,5 \cdot |Z_{+} Z_{-}| \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + CI.$$

Ещё одной важной характеристикой растворов является *активность электролита*. Хотя этот термин является общепринятым, он может вызывать неверные ассоциации. В химической термодинамике активность вводится в теории реальных растворов как величина, аналогичная концентрации вещества в идеальном растворе и имеющая размерность концентрации. В электрохимии и теории электролитической диссоциации термином «активность электролита» обозначается нечто иное. Для сильного 1,1-электролита его активность a по определению равна

$$a = m^2 \gamma_{\pm}^2,$$

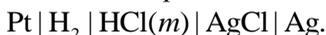
где m – моляльность раствора. Видно, что активность электролита соотносится с концентрацией электролита таким же образом, как произведение растворимости электролита соотносится с его

растворимостью. Размерность величины a иная, чем размерность концентрации, и зависит от типа валентности электролита.

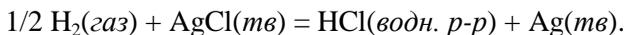
6.2. Лабораторные работы

6.2.1. Работа П-1. Потенциометрическое определение коэффициентов активности соляной кислоты

Для определения коэффициентов активности соляной кислоты потенциометрическим методом удобно использовать гальванический элемент, составленный из водородного и хлорсеребряного электродов с HCl в качестве электролита:



В элементе протекает реакция



Потенциал левого (водородного) электрода равен

$$\varphi_{\text{лев}} = \varphi_{\text{лев}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{P_{\text{H}_2}^{0,5}}.$$

Если давление водорода равно 1 бар, то

$$\varphi_{\text{лев}} = \varphi_{\text{лев}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+).$$

Потенциал правого (хлорсеребряного) электрода

$$\varphi_{\text{прав}} = \varphi_{\text{прав}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-).$$

Разность электродных потенциалов элемента, составленного из этих электродов, равна

$$E = \varphi_{\text{прав}} - \varphi_{\text{лев}} = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+)a(\text{Cl}^-) = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a(\text{HCl}),$$

где E° – стандартная разность электродных потенциалов элемента. Поскольку концентрации H^+ и Cl^- равны, формула сводится к следующей:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^2 m^2 = 0,222 - 0,0591 \cdot \lg \gamma_{\pm}^2 m^2 .$$

Если измерена величина E в зависимости от m и известна φ_0 для хлорсеребряного электрода, то расчёт среднеионного коэффициента активности как функции m не сложен. Пример расчёта, приводящего к общепринятым значениям γ_{\pm} , показан в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Расчёт среднеионного коэффициента активности

m , моль/кг	E , В	$(0,222 - E)$, В	$(0,222 - E)$ /0,0591	$(m\gamma_{\pm})^2$	$m\gamma_{\pm}$	γ_{\pm}
0,001	0,5784	-0,3564	-6,0310	9,31E-07	0,000965	0,965
1	0,2329	-0,0109	-0,1841	0,654481	0,809	0,809

Можно не использовать справочное значение φ° , а извлечь его из полученных данных. Однако в таком случае уравнение Нернста содержит две неизвестных величины: константу φ° и переменную γ_{\pm} , которая является функцией концентрации. В качестве второго уравнения можно взять формулу Дебая – Хюккеля. Чтобы охватить весь массив полученных данных, следует применять третье приближение теории Дебая – Хюккеля. Нужно учесть, что для раствора HCl ионная сила I совпадает с концентрацией m , а $|Z_{+}| = |Z_{-}| = 1$:

$$E = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} [\ln m + \ln \gamma_{\pm}] = E^{\circ} - 0,1183 \cdot [\lg(m) + \lg \gamma_{\pm}].$$

$$\lg \gamma_{\pm} \approx \frac{-0,5 \cdot \sqrt{m}}{1 + \sqrt{m}} + C \cdot m.$$

Если исключить из этих уравнений γ_{\pm} , получаем:

$$E = E^{\circ} - 0,1183 \cdot \lg(m) + \frac{0,059 \cdot \sqrt{m}}{1 + \sqrt{m}} - 0,1183 \cdot C \cdot m.$$

Полученное уравнение тоже содержит две неизвестные величины: стандартную разность электродных потенциалов элемента E° и коэффициент третьего приближения C . Поскольку обе они являются константами, удаётся построить линейную анаморфозу, из которой можно определить E° . Для этого перегруппируем слагаемые:

$$E + 0,1183 \cdot \lg(m) - \frac{0,059 \cdot \sqrt{m}}{1 + \sqrt{m}} = E^{\circ} - 0,1183 \cdot C \cdot m.$$

Обозначая левую часть равенства символом E' , имеем:

$$E' = E^{\circ} - 0,1183 \cdot C \cdot m.$$

Последнее выражение есть искомая линейная анаморфоза. Нужно построить график зависимости E' от m и определить E° из отрезка, отсекаемого на оси y . Величина E' комбинируется из экспериментально измеренных значений ЭДС элемента при разных m и двух

слагаемых, зависящих только от m . После определения E^0 следует повторить описанную выше процедуру определения среднеионного коэффициента активности.

Целью лабораторной работы является измерение стандартной ЭДС хлорсеребряного электрода и определение зависимости среднеионного коэффициента активности ионов H^+ и Cl^- от концентрации соляной кислоты.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

– гальваническая ячейка, составленная из водородного и хлорсеребряного электродов. Водородный электрод имеет оливки для подключения к линии подачи водорода и соединяется с основной частью ячейки через шлиф (рис. 6.10);

- генератор водорода для питания водородного электрода;
- водяной термостат;
- рН-метр, который работает в режиме измерения ЭДС;
- исходный 1,0 N раствор HCl;
- мерные колбы на 250 мл – 6 шт.

Измерения проводятся при температуре 25 °С, температура ячейки поддерживается термостатом. Генератор водорода заранее включается лаборантом, студентам следует ознакомиться с его устройством по описанию. При отсутствии генератора можно подавать чистый водород из баллона через редуктор и регулятор расхода.

Проведение измерений

В работе используются растворы HCl с концентрациями 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 N, которые получают разбавлением исходного раствора, приготовленного лаборантом.

Последовательно заполняют ячейку исследуемыми растворами, устанавливают её в термостат и пропускают ток водорода в водородный электрод. Через 10–15 мин измеряют и записывают значение ЭДС этого гальванического элемента. Следует иметь в виду, что равновесная ЭДС устанавливается через некоторое время, необходимое для насыщения водородом платинированного платинового электрода и установления постоянной температуры. Показания можно считать установившимися, когда ЭДС ячейки меняется не более чем на 1–2 мВ в течение 5 мин.

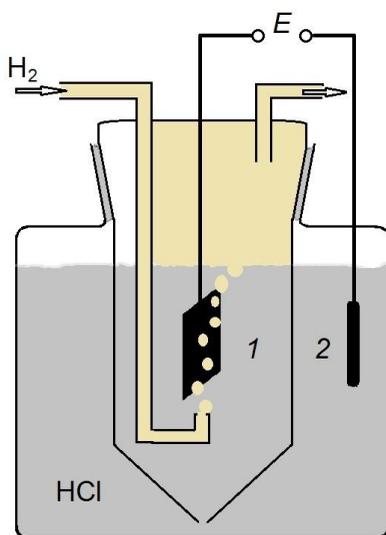


Рис. 6.10. Гальваническая ячейка, используемая в работе П-1.
 1 – водородный электрод, 2 – хлорсеребряный электрод

После окончания измерений нужно вымыть ячейку и заполнить её дистиллированной водой.

Результаты экспериментов заносят в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Определение E^0

C_{HCl} , моль/л	m_{HCl} , моль/кг	E , В	E' , В

Далее следует построить зависимость E' от m и определить величину E^0 . Пользуясь найденной величиной E^0 , рассчитать коэффициенты активности растворов соляной кислоты. Данные представить в виде табл. 6.4.

Таблица 6.4

Определение γ_{\pm}

m , МОЛЬ/КГ	\sqrt{m}	E , В	$\lg m$	$\lg \gamma_{\pm}$	γ_{\pm}	γ_{\pm} справочн.

Сравнить найденные значения γ_{\pm} со справочными данными. Построить график зависимости γ_{\pm} от \sqrt{m} . Для проведения расчётов рекомендуется использовать программу Excel, для построения графиков – программы Origin или SciDaVis.

Отчёт о работе должен содержать:

- название исследуемого вещества;
- таблицу 6.3;
- график зависимости E' от m и найденное значение E° ;
- таблицу 6.4, содержащую найденные значения γ_{\pm} ;
- график зависимости γ_{\pm} от \sqrt{m} и качественное объяснение наблюдаемой зависимости на основе теории Дебая – Хюккеля.

6.2.2. Работа П-2. Определение константы диссоциации слабой кислоты потенциометрическим методом

При выполнении лабораторной работы предлагается решить две задачи:

- познакомиться с методом потенциометрического титрования и определить концентрацию неизвестного раствора кислоты;
- потенциометрическим методом определить константу диссоциации слабой кислоты.

Обе они могут быть решены с использованием одного и того же массива экспериментальных данных, а именно кривой титрования, т. е. зависимости рН раствора слабой кислоты от количества добавленной щёлочи.

Потенциометрическое титрование является стандартной несложной процедурой. При любом виде титрования измеряется некоторое свойство раствора, которое характерным образом изменяется вблизи точки эквивалентности (например, окраска раствора, в который добавлен индикатор). При кислотно-основном потенциометрическом

титровании измеряемой величиной является рН раствора. Кривая титрования имеет S-образный вид, в точке эквивалентности на зависимости рН от количества прилитого титранта наблюдается точка перегиба. Поскольку точке перегиба отвечает максимум первой производной, для более точного определения положения точки эквивалентности можно построить дифференциальную кривую.

Способ решения второй задачи тоже ясен. В разбавленном растворе слабой кислоты знание рН эквивалентно (почти) знанию концентрации протонов в растворе. Поскольку общая концентрация кислоты известна, то, поделив концентрацию H^+ на концентрацию кислоты, получаем степень диссоциации, а её легко пересчитать в константу равновесия. В принципе, для этого достаточно измерить рН раствора кислоты, но коль скоро в нашем распоряжении будут иметься данные, полученные при титровании, то можно использовать и их. При более строгом рассмотрении необходимо учесть, что рН определяется всё же не концентрацией, а активностью протонов, а K_a и K_C – разные константы.

Константа диссоциации кислоты выражается следующим образом:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = a_{H^+} \cdot \frac{m_{A^-}}{m_{HA}} \cdot \gamma_{A^-}.$$

Здесь учтено, что для недиссоциированной кислоты $a_{HA} \approx m_{HA}$. Логарифмируя, получаем:

$$-pK_a = -pH + \lg \frac{m_{A^-}}{m_{HA}} + \lg \gamma_{A^-} = -pH + \lg m_{A^-} - \lg m_{HA} + \lg \gamma_{A^-}.$$

Дальнейшие расчёты зависят от того, имеем ли мы дело с исходным водным раствором чистой кислоты или с серией растворов, которые образуются в процессе титрования исходного раствора щёлочью.

В первом случае концентрации ионов A^- и H^+ , образующихся при диссоциации кислоты, равны между собой:

$$m_{A^-} = m_{H^+}.$$

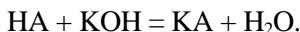
Если в качестве простого приближения принять, что коэффициенты активности всех частиц близки к единице, то получается

$$-pK_a = -pH - pH - \lg m_{HA}, \text{ т. е.}$$

$$pK_a = 2pH + \lg m_{HA}. \quad (6.11)$$

Для разбавленных растворов слабо диссоциирующих кислот, например уксусной кислоты, это достаточно хорошее приближение.

Во втором случае, когда анализируются данные, полученные для серии растворов в ходе потенциометрического титрования, следует учитывать коэффициенты активности. Рассмотрим процесс нейтрализации слабой одноосновной кислоты НА сильным основанием, например КОН:



Пусть C_a и C_b – концентрации исходных растворов кислоты и щёлочи, V_n – объём раствора кислоты до титрования, V_+ – объём добавленного раствора щёлочи, V_Σ – текущий объём раствора в ходе титрования. Величина C_b известна, C_a определяется в ходе работы.

Обозначим символом a суммарную концентрацию кислоты НА и соли КА, символом b – суммарную концентрацию КОН и КА. При титровании величина b увеличивается, а величина a уменьшается из-за разбавления раствора. Ясно, что

$$a = (C_a \cdot V_n) / V_\Sigma; \quad b = (C_b \cdot V_+) / V_\Sigma.$$

Если соль КА является сильным электролитом, то количество катионов K^+ в рабочем растворе равно количеству добавленной щёлочи. Поскольку общее количество анионов равно количеству катионов, то $[\text{K}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$ и

$$[\text{A}^-] = b - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+].$$

В ходе титрования слабой кислоты сильной щёлочью достаточно быстро начинает выполняться условие $b \gg |[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]|$. Поэтому при титровании $[\text{A}^-] \approx b$. Учитывая уравнение материального баланса

$$a = m_{\text{НА}} + m_{\text{A}^-},$$

получаем

$$m_{\text{НА}} = a - b,$$

и выражение для константы диссоциации сводится к следующему:

$$K_a = a_{\text{H}^+} \cdot \frac{b}{a-b} \cdot \gamma_{\text{A}^-}.$$

$$pK_a = pH - \lg\left(\frac{b}{a-b}\right) - \lg\gamma_{\text{A}^-}.$$

Величину коэффициента активности можно вычислить по теории Дебая – Хюккеля. Если ограничиться вторым приближением теории, получаем следующую формулу для расчёта pK_a :

$$pK_a = pH - \lg\left(\frac{b}{a-b}\right) + \frac{0,506\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}. \quad (6.12)$$

Следует построить зависимость значений pK_a , рассчитанных по формуле (6.12), от количества добавленной щёлочи и ограничиться областью на «кислой» ветви кривой титрования, удалённой как от её начала, так и от точки эквивалентности.

Целью работы является определение концентрации слабой одноосновной кислоты (муравьиной, уксусной или иной – по указанию преподавателя) методом потенциометрического титрования и определение её константы диссоциации.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- рН-метр и комбинированный электрод (например, рН-метр «Анион 4101» и комбинированный электрод ЭСК-10601/7);
- бюретка для титрования;
- магнитная мешалка и стаканчики на 100 мл;
- буферные растворы для калибровки рН-метра.
- готовые растворы КОН и исследуемой кислоты;

Исходные водные растворы имеют следующие концентрации:

Растворённое вещество	Концентрация
Муравьиная кислота, или уксусная кислота	≈ 0,1 М (точное значение измеряется при выполнении работы)
КОН	≈ 0,1 М (точное значение написано на ёмкости с раствором)



Рис. 6.11. Комбинированный электрод и датчик температуры

Измерительная ячейка представляет собой стаканчик на 100 мл, в который опущен комбинированный электрод ЭСК-10601/7, включающий в себя стеклянный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. Кроме электродов, в стаканчик опущен также датчик температуры (на рис. 6.11 он чёрный, слева от электрода). Измерения проводятся при комнатной температуре. Перед началом измерений нужно ознакомиться с порядком работы на pH-метре.

Проведение измерений

Приподнять держатель, в котором закреплены комбинированный электрод и датчик температуры, убрать стаканчик с раствором, в котором они находились, обмыть дистиллированной водой и осушить фильтровальной бумагой. Налить 40 мл раствора кислоты в стаканчик на 100 мл, поместить туда якорёк и поставить на магнитную мешалку.

Опустить в стаканчик комбинированный электрод и датчик температуры, измерить pH раствора, результат записать. Оттитровать этот раствор щёлочью для предварительного определения точки эквивалентности.

Провести повторное титрование, добавляя вначале по 1 мл щёлочи, а вблизи точки эквивалентности – по 0,1 мл. Построить график зависимости pH от V_+ и дифференциальный график $\Delta pH/\Delta V$ от V_+ (V_+ – объём прилитой щёлочи), найти точку эквивалентности и рассчитать концентрацию кислоты C_a .

Результаты экспериментов занести в табл. 6.5.

Таблица 6.5

Результаты измерений

V_+ , мл	C_a , М	a , М	b , М	$\lg(b/(a - b))$	$\frac{0,506\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$	pH	pK _a

--	--	--	--	--	--	--	--

Рассчитать pK_a кислоты по формуле (6.11), исходя из измеренного значения рН исходного раствора кислоты (первый способ).

Найти pK_a исследуемой кислоты, пользуясь формулой (6.12) и не забывая учесть изменение объёма раствора при добавлении щёлочи (второй способ). Построить график зависимости рассчитанного значения pK_a кислоты от количества добавленной щёлочи. Обратите внимание на то, что приближения, сделанные при выводе формулы (6.12), перестают выполняться как при небольших добавках щёлочи, так и при приближении к точке эквивалентности.

Отчёт о работе должен содержать:

- название кислоты, значение концентрации раствора щёлочи;
- измеренное значение рН рабочего раствора кислоты;
- графики зависимости рН и $\Delta pH/\Delta V$ от V_+ ;
- значение концентрации кислоты в исследуемом растворе;
- таблицу 6.5;
- график зависимости pK_a кислоты (формула 6.12) от объёма прилитой щёлочи;
- значение pK_a кислоты, найденное двумя способами.

6.2.3. Работа П-3. Температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента и расчёт термодинамических величин

При выполнении лабораторной работы исследуется процесс в элементе, составленном из водородного и хлорсеребряного электродов с HCl в качестве электролита.

В разделе «Термодинамика гальванического элемента» показано, что существует простое соотношение (6.3), связывающее ЭДС гальванического элемента E и изменение термодинамического потенциала Гиббса в ходе реакции:

$$\Delta_r G = -ZFE.$$

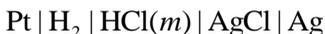
Аналогичное соотношение справедливо для стандартного изменения потенциала Гиббса

$$\Delta_r G^\circ = -ZFE^\circ.$$

Дифференцируя это соотношение по температуре, получаем выражение для стандартного изменения энтропии в ходе реакции:

$$\Delta_r S^\circ = - \left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T} \right)_p = ZF \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p.$$

В используемом гальваническом элементе



протекает реакция



Разность электродных потенциалов элемента, с учётом равенства концентраций H^+ и Cl^- равна

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a(\text{HCl}) = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^2 m^2.$$

где E° – стандартная разность электродных потенциалов элемента. Отсюда следует:

$$E^\circ = E + \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^2 m^2.$$

Коэффициент активности γ_{\pm} , необходимый для расчёта E° , следует взять из справочника.

Целью работы является измерение температурного коэффициента гальванического элемента и расчёт стандартного изменения термодинамического потенциала Гиббса и энтропии при протекании химической реакции в гальваническом элементе.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

Используется оборудование, описанное в работе П-1. Порядок выполнения работы отличается только тем, что измерения проводятся при нескольких температурах. Экспериментальная установка состоит из гальванической ячейки, составленной из водородного и хлорсеребряного электродов (см. рис. 6.10), генератора водорода для питания водородного электрода, термостата и рН-метра, который работает в режиме измерения ЭДС. В работе используется раствор с концентрацией HCl 0,5 или 1,0 N (по указанию преподавателя).

Проведение измерений

Электрохимическую ячейку, заполненную раствором HCl, поместить в термостат, установленный на температуру 25 °С, и выдержать 10–15 мин. Измерить ЭДС с точностью не менее 1 мВ несколько раз до тех пор, пока показания рН-метра не перестанут меняться. Аналогичные измерения провести при температурах 35, 45 и 55 °С. Результаты занести в табл. 6.6.

Таблица 6.6

Результаты измерений

C_{HCl} моль/л	$T, ^\circ\text{C}$	$E, \text{В}$	γ_{\pm}	$E^\circ, \text{В}$

Далее следует построить график зависимости E° от температуры, определить значения производной $(\partial E^\circ / \partial T)_P$ и вычислить $\Delta_r G^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$.

Для химической реакции, протекающей в элементе, с помощью таблиц стандартных термодинамических величин рассчитать $\Delta_r G^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$. Сравнить рассчитанные величины с экспериментальными результатами.

Отчёт о работе должен содержать:

- название исследуемого вещества;
- таблицу 6.6;
- график зависимости E° от температуры;
- экспериментальные значения $\Delta_r G^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$;
- значения $\Delta_r G^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$, рассчитанные по справочным данным.

Контрольные вопросы

1. Что такое электрод для потенциометрических измерений? Приведите примеры электродов I и II рода.
2. Уравнение Нернста.
3. Что такое хлорсеребрянный электрод?
4. Как устроен водородный электрод?
5. Оцените ошибку в измерении ЭДС, обусловленную столбом жидкости, находящимся над водородным электродом.

6. Стекланный электрод для измерения рН. Какова роль вспомогательного электрода и электрода сравнения при измерении рН?

7. Какие электроды для измерения рН водных растворов вы можете предложить?

8. Ионоселективные электроды. Принцип работы. Природа возникновения равновесного потенциала на мембране. Потенциометрический коэффициент селективности.

9. Придумайте гальванический элемент, в котором протекает суммарная реакция $\text{Ag}^+ + \Gamma = \text{AgI}$. Как из измерения разности потенциалом между электродами этой ячейки определить произведение растворимости труднорастворимой соли?

10. Температурный коэффициент гальванического элемента. Каким термодинамическим параметром реакции определяется его значение?

11. Теория Дебая – Хюккеля. С какой моделью работает?

12. Первое и второе приближения теории Дебая – Хюккеля.

13. Воспользовавшись справочником, выясните, до каких концентраций выполняется предельный закон Дебая – Хюккеля.

14. При измерении рН в измерительную ячейку (стаканчик) помещают электрод и датчик температуры (см. рис. 6.11). Где находится электрод сравнения?

15. Поясните вид кривой титрования. Почему зависимость рН от количества добавленной щёлочи имеет точку перегиба?

16. Буферные растворы. Проявляет ли смесь уксусной кислоты и щёлочи свойства буферного раствора?

Библиографический список

1. *Байрамов В. М.* Основы электрохимии. М.: Издат. центр «Академия», 2005.

2. *Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р.* Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир, 2003.

3. *Васильев В. П.* Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. М.: Дрофа, 2002.

4. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А.* Электрохимия. М.: Химия, 2001.

5. *Дэвис С., Джеймс А.* Электрохимический словарь. М.: Мир, 1979.

6. *Лукомский Ю. Я., Гамбург Ю. Д.* Физико-химические основы электрохимии. М.: Издат. дом «Интеллект», 2013.

7. *Введенский А. В.* Равновесные электродные потенциалы, потенциометрия // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6(10). С. 50–56.

8. *Кузнецов В. В.* Определение pH // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7(4). С. 44–51.

9. *Шульц М. М.* Стекланный электрод. Теория и применение // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 1. С. 33–39.

10. *Шведене Н. В.* Ионоселективные электроды // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 5. С. 60–65.

Интернет-ресурсы

<http://anchem.ru/literature/books/01.asp> (Интернет-портал химиков-аналитиков. Потенциометрия. Рекомендации по выбору электродов.)

<http://www.neolab.ru/000004.php?qr=000009&division=5&article=51&sort=2>. (Несколько советов начинающему потенциометристу.)

<http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3657.html> (Химическая энциклопедия. Статьи: Потенциометрия, Электрохимия и др.)

<http://multitest.semico.ru/pribor.htm> (Обзор: приборное обеспечение потенциометрических методов анализа в Российской Федерации.)

Приложение 6.1

Потенциалы некоторых электродов

Потенциалы хлорсеребрянных электродов (стандартные и при указанных концентрациях KCl) при различных температурах

Температура, °C	E° , мВ	Потенциалы при указанных концентрациях KCl, мВ	
		3,5 М	Насыщ.
20	225,6	208,2	204,0
25	222,3	204,6	198,9
30	219,0	200,9	193,9
35	215,7	197,1	188,7
40	212,1	193,3	183,5
45	208,4	–	–
50	204,5	–	–
55	200,6	–	–
60	196,5	–	–

Потенциалы каломельных электродов (стандартные и при указанных концентрациях KCl) при различных температурах

Температура, °C	E° , мВ	Потенциалы при указанных концентрациях KCl, мВ		
		0,1 М	1,0 М	Насыщ.
20	269,5	336,8	284,0	247,1
25	268,1	336,5	282,8	243,8
30	266,1	336,2	281,6	240,5
35	264,7	335,9	280,4	237,3
40	262,9	335,6	279,2	234,0

7. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ

Поглощение вещества поверхностью твёрдого тела из объёмной жидкой или газовой фазы называют *адсорбцией*, вещество, на поверхности которого протекает адсорбция, – *адсорбентом*, поглощённое вещество – *адсорбатом*, а вещество в объёмной фазе – *адсорбтивом* (рис. 7.1). Иногда используют термины *сорбция*, *сорбент*, *сорбат*, *сорбтив* [1, 2].

В зависимости от типа взаимодействия «адсорбент – адсорбат» различают физическую и химическую адсорбцию (сокращённо физадсорбция и хемосорбция).

При физадсорбции адсорбат удерживают универсальные Ван-дер-Ваальсовы силы, поэтому взаимодействие «адсорбент – адсорбат» неспецифично. Тепловой эффект физадсорбции обычно составляет не более нескольких десятков килоджоулей на моль адсорбата, энергия активации отсутствует.

При хемосорбции связывание вещества с поверхностью происходит за счёт химической реакции, и процесс хемосорбции обладает её признаками: специфичностью, тепловым эффектом до сотен килоджоулей на моль адсорбата, наличием энергии активации.

Поскольку при адсорбции энтропия системы понижается, то для самопроизвольного протекания процесса требуется, чтобы его энтальпия также была отрицательной. Вследствие этого адсорбция уменьшается с ростом температуры при неизменном давлении адсорбата.

Адсорбция носит динамический характер, т. е. равновесие в системе достигается, когда скорость десорбции становится равной скорости адсорбции.

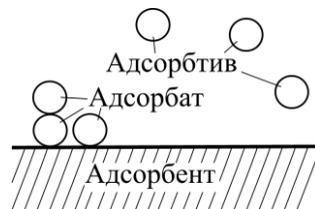


Рис. 7.1. Адсорбент, адсорбат и адсорбтив

7.1. Модели и уравнения для описания адсорбции

Количество адсорбированного вещества и сопровождающие адсорбцию тепловые эффекты зависят от свойств адсорбтива, адсорбента, а также от температуры, давления и концентрации адсорбируемого вещества. Зависимость адсорбции от давления газа

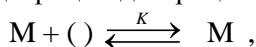
или концентрации вещества в растворе при постоянной температуре носит название *изотермы адсорбции*. Для описания полученных экспериментальных изотерм адсорбции применяют уравнения, выведенные для идеализированных модельных систем, учитывающие однородность или неоднородность поверхности адсорбента и строение слоя адсорбата.

В этих уравнениях для количественного описания адсорбции используют обозначения, перечисленные ниже.

Символ	Размерность	Термин и его смысл
Z	$1/\text{м}^2$	Адсорбция. Количество вещества (число молекул, моль или грамм) адсорбированного на 1 м^2 поверхности или на 1 г адсорбента
Γ	моль/г	
X	г/г	
Z_m	$1/\text{м}^2$	Ёмкость монослоя. Максимальное количество адсорбированного вещества, которое может быть размещено на поверхности слоем в одну молекулу
Γ_m	моль/г	
X_m	г/г	
Θ	–	Степень заполнения поверхности. $\Theta = Z/Z_m = \Gamma/\Gamma_m = X/X_m$
$A_{уд}$	$\text{м}^2/\text{г}$	Удельная поверхность. Общая поверхность 1 г адсорбента
σ	м^2	Посадочная площадка. Площадь, занимаемая на поверхности адсорбированной молекулой
M	г/моль	Молярная масса адсорбата
N_A	1/моль	Число Авогадро

7.1.1. Изотерма Лэнгмюра. Изотерма Генри

Предположим, что поверхность адсорбента однородна, адсорбат располагается на поверхности слоем в одну молекулу и взаимодействием между адсорбированными молекулами можно пренебречь. В таком случае процесс адсорбции/десорбции можно описать схемой



где M – молекула адсорбтива, $()$ – свободное место на поверхности, (M) – адсорбированная молекула. Константа равновесия адсорбции K равна

$$K = \frac{Z}{Z_m - Z \cdot P} = \frac{\Theta}{1 - \Theta \cdot P},$$

где Z – общее количество молекул адсорбированных на единице поверхности (молекул/м²), Z_m – максимальное количество молекул адсорбата, размещающееся на единице поверхности адсорбента слоем в одну молекулу, $(Z_m - Z)$ – количество свободных мест на единице поверхности адсорбента, P – равновесное давление адсорбтива над адсорбентом (бар), $\Theta = Z/Z_m$ – степень заполнения поверхности. Отсюда

$$\Theta = \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P}. \quad (7.1)$$

Уравнение (7.1) называется *изотермой Лэнгмюра* (рис. 7.1).

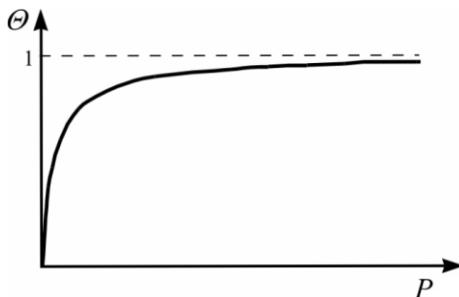


Рис. 7.1. Изотерма Лэнгмюра

Уравнение (7.1) записанное в виде:

$$\frac{1}{\Theta} = 1 + \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{P}$$

удобно для определения величины K графическим методом.

При $K \cdot P \gg 1$ значение Θ стремится к единице, т. е. к предельной степени заполнения при монослойной адсорбции.

При $K \cdot P \ll 1$ уравнение (7.1) переходит в *изотерму Генри*:

$$\Theta = K \cdot P.$$

Изотерма Генри описывает адсорбцию на однородной поверхности при малых заполнениях.

7.1.2. Изотерма Фрейндлиха

Удачное эмпирическое уравнение для описания адсорбции было предложено Г. М. Фрейндлихом, который заметил, что количество

адсорбированного вещества часто возрастает не пропорционально его давлению или концентрации в растворе, а значительно медленнее:

$$\Gamma = K_{\phi} \cdot P^n,$$

где Γ – величина адсорбции (моль/г), P – равновесное давление адсорбтива (бар), K_{ϕ} – константа Фрейндлиха, $n \approx 0,1-0,7$.

Это уравнение хорошо описывает экспериментальные изотермы адсорбции на неоднородной поверхности в области средних заполнений. При обработке экспериментальных данных уравнение Фрейндлиха часто применяют в логарифмической форме

$$\ln \Gamma = \ln K + n \ln P,$$

удобной для определения параметров K и n графическим методом.

7.1.3. Изотерма БЭТ

Уравнение Брунауэра – Эммета – Теллера (уравнение БЭТ), применимое в случае, когда адсорбция не ограничивается образованием монослоя, было выведено с использованием следующих допущений [3]:

1) поверхность энергетически однородна, т. е. энергия взаимодействия «адсорбент – адсорбат» одинакова на любом её участке;

2) первые молекулы адсорбтива садятся на поверхность адсорбента, последующие могут садиться как на поверхность адсорбента, формируя первый слой, так и на молекулы адсорбата, формируя второй, третий и т. д. слои (рис. 7.2);

3) константы равновесия адсорбции во всех слоях выше первого одинаковы и равны $1/P^*$, где P^* – давление насыщенного пара адсорбтива над плоской поверхностью массивной фазы адсорбата;

4) ёмкость монослоя одинакова для всех слоёв;

5) когда $P/P^* = 1$, адсорбат конденсируется, как обычная жидкость, и число слоёв становится бесконечным.

Кроме того, предполагается, что между слоями существует динамическое равновесие, т. е. в каждом слое числа молекул, испаряющихся и конденсирующихся в любой промежуток времени, равны друг другу.

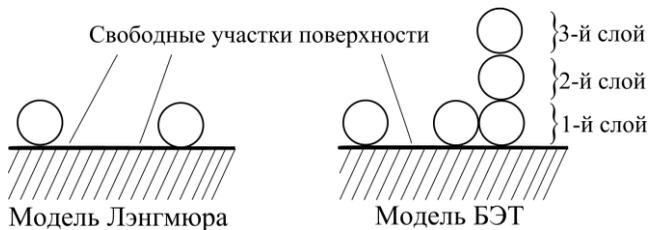


Рис. 7.2. Сравнение моделей Лэнгмюра и БЭТ

Обозначим ёмкость монослоя через Z_m (молекул/м²), долю свободной поверхности – через Θ_0 , долю поверхности, занятую слоем в 1 молекулу, – через Θ_1 , в 2 молекулы – через Θ_2 , в i молекул – через Θ_i . Тогда общее количество адсорбированных на единице поверхности молекул Z составит:

$$Z = Z_m(\Theta_1 + 2\Theta_2 + 3\Theta_3 + \dots + i\Theta_i + \dots). \quad (7.2)$$

Константа равновесия адсорбции для первого слоя K_1 равна

$$K_1 = \frac{\Theta_1}{P \cdot \Theta_0}, \text{ т. е. } \Theta_1 = K_1 P \Theta_0.$$

Учитывая, что для второго и последующих слоёв $K_i = 1/P^*$ и вводя обозначение $\beta = P/P^*$, получаем для второго слоя:

$$K_2 = \frac{\Theta_2}{P \cdot \Theta_1};$$

$$\Theta_2 = K_2 P \Theta_1 = K_1 K_2 P^2 \Theta_0 = K_1 (P^*)^{-1} P^2 \Theta_0 = K_1 (P^*) \Theta_0 \beta^2.$$

Для третьего слоя:

$$K_3 = \frac{\Theta_3}{P \cdot \Theta_2};$$

$$\Theta_3 = K_3 P \Theta_2 = K_1 K_3 P^2 \Theta_1 = K_1 K_2 K_3 P^3 \Theta_0 = K_1 (P^*) \Theta_0 \beta^3.$$

Для i -го слоя:

$$\Theta_i = K_1 K_2 \dots K_i P^i \Theta_0 = K_1 (P^*) \Theta_0 \beta^i. \quad (7.3)$$

Подставим теперь полученное выражение (7.3) в (7.2):

$$Z = Z_m K_1 (P^*) \Theta_0 (\beta + 2\beta^2 + \dots + i\beta^i + \dots) = Z_m K_1 (P^*) \Theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} i\beta^i.$$

Обратим внимание, что

$$i\beta^i = \beta \frac{d}{d\beta}(\beta^i).$$

Поэтому

$$Z = Z_m K_1(P^*) \Theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} i\beta^i = Z_m K_1(P^*) \Theta_0 \beta \frac{d}{d\beta} \left[\sum_{i=1}^{\infty} \beta^i \right].$$

Выражение в квадратных скобках есть бесконечная геометрическая прогрессия, её сумма равна $\left(\frac{\beta}{1-\beta} \right)$.

$$Z = Z_m K_1(P^*) \Theta_0 \beta \frac{d}{d\beta} \left(\frac{\beta}{1-\beta} \right) = Z_m K_1(P^*) \Theta_0 \frac{\beta}{1-\beta^2}. \quad (7.4)$$

Доля свободной поверхности Θ_0 равна

$$\Theta_0 = 1 - (\Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 + \dots + \Theta_i + \dots) = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \Theta_i.$$

Учитывая, что в соответствии с (7.3) $\Theta_i = K_1(P^*) \Theta_0 \beta^i$, получаем:

$$\Theta_0 = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \Theta_i = 1 - K_1(P^*) \Theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} \beta^i = 1 - K_1(P^*) \Theta_0 \frac{\beta}{1-\beta}.$$

Отсюда

$$\Theta_0 = \frac{1-\beta}{1-\beta + K_1(P^*)\beta}.$$

Подставляем найденное значение Θ_0 в (7.4):

$$Z = Z_m \Theta_0 K_1(P^*) \frac{\beta}{1-\beta^2} = \frac{Z_m K_1(P^*) \beta}{(1-\beta)(1-\beta + K_1(P^*)\beta)}.$$

Заменяя введённую для упрощения выкладок величину β на P/P^* , получаем уравнение изотермы Брунауэра – Эммета –Теллера:

$$\frac{Z}{Z_m} = \Theta = \frac{K_1 P^* \cdot P/P^*}{\left[1 - P/P^* \right] \left[1 + K_1 P^* - 1 P/P^* \right]}. \quad (7.5)$$

При $P/P^* \ll 1$ уравнение БЭТ переходит в уравнение Ленгмюра

$$\frac{Z}{Z_m} = \frac{K_1 P}{1 + K_1 P}.$$

7.1.4. Применение изотермы адсорбции БЭТ для определения удельной поверхности

Одним из основных приложений адсорбции является определение площади поверхности порошков и пористых материалов. В качестве адсорбтива часто выбирают азот, аргон или криптон, а при обработке данных используют изотерму БЭТ [2].

Вводя обозначение $c = K_1 P^*$, перепишем уравнение (7.5) как

$$\frac{Z}{Z_m} = \frac{X}{X_m} = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{c \cdot P/P^*}{\left[1 - P/P^*\right] \left[1 + c - 1 \cdot P/P^*\right]}.$$

Выбор единиц, в которых выражена адсорбция, определяется особенностями конкретного эксперимента. Отсюда

$$\frac{P/P^*}{\Gamma \left(1 - P/P^*\right)} = \frac{1}{\Gamma_m c} + \left(\frac{c-1}{\Gamma_m c}\right) \cdot \frac{P}{P^*}, \quad (7.6)$$

где Γ и Γ_m – адсорбция и ёмкость монослоя, выраженные в молях адсорбата на грамм адсорбента. Построив график зависимости

$\frac{P/P^*}{\Gamma \left(1 - P/P^*\right)}$ от $\frac{P}{P^*}$ можно найти значения c и Γ_m .

Площадь поверхности одного грамма адсорбента называют его удельной поверхностью $A_{y\phi}$ ($\text{м}^2/\text{г}$). Она может быть найдена, если известна ёмкость монослоя Γ_m и площадь «посадочной площадки» σ одной молекулы адсорбата

$$A_{y\phi} = \Gamma_m \cdot N_A \cdot \sigma.$$

Предполагается, что в монослойной плёнке молекулы упакованы плотнейшим образом (рис. 7.3).

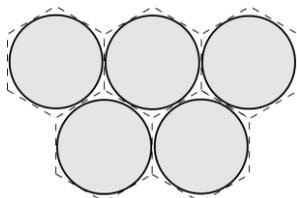


Рис. 7.3. Молекулы адсорбата на поверхности

Если адсорбция выражена в граммах адсорбата на грамм адсорбента, то его удельная поверхность

$$A_{y0} = \frac{X_m}{M} N_A \sigma. \quad (7.7)$$

Площадь «посадочной площадки» молекулы на поверхности адсорбента можно рассчитать исходя из плотности адсорбтива в жидком состоянии. Например, для молекулы азота

$$\sigma = f \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^{2/3} = 16,2 \times 10^{-20} \text{ м}^2, \quad (7.8)$$

где $\rho = 808 \text{ кг/м}^3$ – плотность жидкого азота при 78 К, f – фактор упаковки, который принят равным 1,091 (рис.7.3).

7.1.5. Уравнение Дубинина – Астахова

Уравнения Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха можно использовать для описания адсорбции на крупнопористых сорбентах, когда диаметр пор намного больше размера молекул адсорбата. Если размер микропор соизмерим с размерами адсорбируемых молекул, происходит объёмное заполнение адсорбционного пространства. При этом имеет место одновременное взаимодействие адсорбированных молекул, как между собой, так и с поверхностью сорбента. Математическое описание объёмного заполнения микропор было предложено М. М. Дубининым и В. А. Астаховым [4]:

$$\Gamma = \Gamma_m \exp \left[- \left[\frac{RT}{E_{adc}^{xap}} \ln \left(\frac{C_m}{C} \right) \right]^n \right].$$

Здесь C – равновесная концентрация адсорбтива, C_m – концентрация адсорбтива в насыщенном растворе (моль/л), E_{adc}^{xap} – характеристическая энергия адсорбции (Дж/моль), n – целое число от 1 до 6, его значение определяется особенностями пористой структуры адсорбента. Логарифмическая форма уравнения Дубинина – Астахова позволяет графически определять значения Γ_m и E_{adc}^{xap} :

$$\ln \Gamma = \ln \Gamma_m - \left(\frac{RT}{E_{adc}^{xap}} \right)^n \cdot \left[\ln \left(\frac{C_m}{C} \right) \right]^n.$$

Если принять, что плотность адсорбата в микропорах равна плотности жидкого состояния вещества при температуре адсорб-

ции, то предельный объём заполненных микропор V_0 ($\text{см}^3/\text{г}$) можно вычислить по формуле:

$$V_0 = \frac{\Gamma_m \cdot M}{\rho} = \frac{X_m}{\rho},$$

где ρ – плотность вещества ($\text{г}/\text{см}^3$).

Следует отметить, что в микропорах могут адсорбироваться только те молекулы, размеры которых меньше размеров микропор или равны им (ситовой эффект), поэтому микропористые адсорбенты с узким распределением пор по размерам называют молекулярными ситами. Наиболее известными, но не единственными представителями этой группы адсорбентов являются цеолиты.

7.1.6. Анализ изотерм адсорбции из растворов

Для анализа изотерм адсорбции веществ из растворов чаще всего используют уравнения Фрейндлиха, Ленгмюра или Дубинина – Астахова, а для анализа линейных изотерм – уравнение Генри. При этом в этих уравнениях давление паров адсорбтива в газовой фазе заменяют на концентрацию адсорбтива в растворе.

Уравнения Генри и Френдлиха записывают в виде $\Gamma = K_H \cdot C$ и $\Gamma = K_\phi C^n$, соответственно, где Γ – величина адсорбции (моль/г), C – равновесная концентрация (моль/л), K_H – константа Генри и K_ϕ – константа Фрейндлиха.

При изучении адсорбции из растворов уравнение Ленгмюра используют в форме:

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{K_L C}{1 + K_L C},$$

где K_L – константа равновесия (константа Ленгмюра). Линейная форма уравнения Ленгмюра удобна для анализа экспериментальных изотерм адсорбции:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m} + \frac{1}{K_L \cdot \Gamma_m} \cdot \frac{1}{C}.$$

Используя полученные значения Γ_m и K_L , можно вычислить максимальный объём V_0 адсорбированного вещества и площадь σ , которую занимает на поверхности одна молекула адсорбата:

$$V_0 = \frac{\Gamma_m \cdot M}{\rho},$$

$$\sigma = \frac{A_{y\theta}}{\Gamma_m \cdot N_A},$$

где ρ – плотность вещества, $A_{y\theta}$ – удельная поверхность сорбента.

7.2. Лабораторные работы

7.2.1. Работа А-1. Изучение адсорбции ароматических соединений из водных растворов методом УФ-спектроскопии

Все работы с растворами ароматических соединений проводить в вытяжном шкафу при включённой вентиляции. Пользоваться резиновыми перчатками.

Ароматические соединения широко применяются в промышленности для получения полимеров, красок, лекарств, трансформаторных масел, но при производстве и использовании они могут попадать в воду. Основным способом её очистки является адсорбция ароматических соединений на активных углях [5].

Содержание ароматического соединения в исходных растворах и растворах после адсорбции обычно определяется фотометрически при длинах волн $\lambda = 268$ нм и $\lambda = 276$ нм, где наблюдается максимальное поглощение, характерное для ароматического кольца. Оптимальный выбор рабочих длин волн для конкретного исследуемого вещества можно сделать в ходе выполнения работы, используя сканирующий УФ-спектрофотометр.

Цель работы – получить изотермы адсорбции 1,2-дихлорбензола (или другого ароматического соединения) на углеродном адсорбенте и проанализировать их, используя уравнения Генри, Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина –Астахова.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- мерные колбы на 100 мл – 8 шт.;
- конические колбы на 50 мл со стеклянными пробками – 8 шт.;
- лабораторный стакан на 250 мл – 1 шт.;
- пипетка на 25 мл с делениями – 1 шт.;
- лабораторный шейкер ПЭ-0034 (или иной);
- аналитические весы с разрешением 0,1 мг;
- УФ-спектрофотометр;
- 2 кварцевые кюветы толщиной 1,0 см с крышечками;

- активный уголь марки АГ-2000 (или иной по выбору преподавателя);
- насыщенный раствор 1,2-дихлорбензола (1,2-ДХБ) – 1 л;
- хромовая смесь;
- дистиллированная вода;
- герметизирующая плёнка Parafilm;
- резиновые перчатки.

Порядок подготовки к выполнению работы

Пометить цифрами от 1 до 8 мерные колбы на 100 мл и конические колбы на 50 мл с пробками. В семи мерных колбах на 100 мл приготовить рабочие водные растворы 1,2-ДХБ (или другого ароматического соединения по выбору преподавателя) путём разбавления его насыщенного раствора в 8; 7; 6; 4; 2; 1,5 и 1,2 раза. Восьмым рабочим раствором служит насыщенный раствор 1,2-ДХБ.

Поскольку растворимость 1,2-ДХБ в воде мала ($9 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 20 °С), то необходимо принять меры, чтобы минимизировать объём паровой фазы над раствором. В частности, нужно заранее выяснить какой объём раствора $V_{p-ра}$ требуется налить в конические колбы на 50 мл, чтобы размер воздушной прослойкой между пробкой и уровнем жидкости был равен 3–5 мм. Записать, чему равен этот объём.

Порядок выполнения работы

1. В каждую из 8-ми конических колб на 50 мл поместить навеску угля массой 0,006 г и прилить в каждую колбу одинаковые объёмы $V_{p-ра}$ рабочих растворов 1 – 8 с различной концентрацией 1,2-ДХБ. Колбы закрыть стеклянными пробками и герметизировать плёнкой Parafilm.

2. Колбы установить на шейкер и закрепить с помощью держателей. Включить шейкер для равномерного встряхивания растворов с адсорбентом при комнатной температуре.

3. Через 1,5 часа отключить шейкер и дать осесть углеродному сорбенту.

4. Определить оптическую плотность всех исходных растворов с известной концентрацией и растворов после адсорбции с помощью УФ-спектрофотометра. Измерения проводить, начиная с менее концентрированных растворов 1,2-ДХБ. В кювету сравнения поместить дистиллированную воду.

5. После выполнения экспериментов все растворы слить в специальную ёмкость. Лабораторную посуду промыть хромовой смесью и многократно ополоснуть дистиллированной водой.

Обработка данных

Построить калибровочный график, используя значения оптической плотности на выбранных значениях длины волны, полученные для ряда растворов с известной концентрацией 1,2-ДХБ. Проверить выполнение закона Бугера – Ламберта – Бера, определить коэффициент экстинкции 1,2-ДХБ на выбранных значениях длины волны.

Определить концентрацию 1,2-ДХБ в растворах после адсорбции с помощью калибровочного графика и известного коэффициента экстинкции. Количество адсорбированного вещества, отнесённое к массе угля (моль/г), рассчитать как:

$$\Gamma = \frac{\Delta C \times V}{m},$$

где ΔC – разность исходной концентрации раствора 1,2-ДХБ $C_{\text{исх}}$ и концентрации раствора после адсорбции $C_{\text{равн}}$ (моль/л), V – объём раствора (л), m – масса адсорбента (г).

Построить экспериментальную изотерму адсорбции в координатах (адсорбция Γ – равновесная концентрация $C_{\text{равн}}$), а также в координатах линейной формы уравнений Генри, Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина – Астахова.

Проанализировать приемлемость моделей для описания адсорбции 1,2-ДХБ на активном угле из водных растворов.

Отчёт о работе должен содержать:

- первичные данные (расчёт концентраций рабочих растворов 1,2-ДХБ);
- результаты измерения оптической плотности (табл. 7.1);
- калибровочный график для определения коэффициентов экстинкции 1,2-ДХБ на выбранных длинах волн;
- экспериментальную изотерму адсорбции (указать класс изотермы);
- значения равновесной концентрации $C_{\text{равн}}$, максимальной адсорбции Γ_{max} и другие параметры, указанные в табл. 7.2;
- графики в координатах линейной формы уравнений Ленгмюра, Генри, Фрейндлиха и Дубинина – Астахова;

– вывод о механизме адсорбции 1,2-ДХБ из водных растворов на активном угле.

Таблица 7.1

Результаты измерения оптической плотности растворов 1,2-ДХБ до и после адсорбции

Исходная концентрация раствора	Оптическая плотность				Концентрация после адсорбции
	до адсорбции		после адсорбции		
	268 нм	276 нм	268 нм	276 нм	

Таблица 7.2

Параметры уравнений Генри, Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина – Астахова, определённые графически

Уравнение	Параметр	Значение с указанием погрешности и единиц измерения
Генри	K_H	
Ленгмюра	Γ_{max}	
	K_L	
	σ	
Фрейндлиха	K_F	
	n	
Дубинина – Астахова $n = 1$	Γ_{max}	
	V_0	
Дубинина – Астахова $n = 2$	Γ_{max}	
	V_0	
Дубинина – Астахова $n = 3$	Γ_{max}	
	V_0	

7.2.2. Работа А-2. Изучение адсорбции органических кислот на твёрдом адсорбенте из водного раствора

В работе изучается адсорбция уксусной кислоты (или иной органической кислоты) из её водного раствора на поверхности силикагеля или активированного угля. Предполагается, что адсорбция достаточно велика и вызывает заметное изменение концентрации кислоты в растворе. Изотерму адсорбции Ленглюра (7.1), которая используется при обработке данных, можно переписать в виде:

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_m} + \frac{1}{KX_m} \cdot \frac{1}{C_{\text{равн}}}$$

где X и X_m – адсорбция и максимальная адсорбция в граммах адсорбата на грамм адсорбента, $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация кислоты в растворе в моль/л.

Построив зависимость $1/X$ от $1/C_{\text{равн}}$, можно найти максимальную адсорбцию X_m и константу равновесия K . Зная максимальную адсорбцию X_m можно найти удельную поверхность адсорбента $A_{\text{уд}}$.

Цель работы – получение изотермы адсорбции уксусной кислоты на твёрдом адсорбенте (силикагель, активированный уголь). Расчёт константы равновесия K и удельной поверхности адсорбента $A_{\text{уд}}$.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- мерные колбы: на 200 мл – 6 шт., на 100 мл – 6 шт.;
- бюретка для титрования;
- 0,1 М раствор NaOH для титрования;
- уксусная кислота;
- твёрдый адсорбент (SiO_2 или активированный уголь).

Порядок выполнения работы

1. Приготовить в мерных колбах на 200 мл шесть рабочих растворов уксусной кислоты с концентрациями 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2 и 0,4 моль/л.

2. Уточнить концентрации приготовленных растворов титрованием NaOH (индикатор – фенолфталеин). Рекомендуемые объёмы проб, отбираемых для титрования шести растворов, указанных в п. 1, составляют 25, 25, 10, 5, 5, 5 мл соответственно.

3. Заполнить шесть мерных колб на 100 мл рабочими растворами уксусной кислоты.
4. Внести в каждую колбу приблизительно по 1 г адсорбента.
5. Встряхивать колбы с интервалом 1–2 мин в течение примерно 30 минут, затем дать отстояться.
6. Профильтровать суспензии, фильтраты оттитровать и определить остаточную (равновесную) концентрацию кислоты в растворах $C_{\text{равн}}$. Полученные данные занести в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Данные, полученные в ходе титрования

№	$V_{\text{пробы}}$	$V_{\text{р-ра NaOH}}$, пошедший на титрование, мл		Концентрация к-ты в р-рах до и после адсорбции, моль/л		масса адсорбента m , г
		исходного раствора	раствора после адсорбции	в исходном растворе, $C_{\text{исх}}$	после адсорбции, $C_{\text{равн}}$	
1	25					
2	25					
3	10					
4	5					
5	5					
6	5					

Обработка полученных данных

Найти убыль концентрации кислоты в растворах в моль/л

$$\Delta C = C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}$$

Рассчитать величину адсорбции X в (г кислоты / г адсорбента). Данные занести в табл. 7.4.

Таблица 7.4

Последовательность обработки полученных данных

№	ΔC , моль/л	X ,	$1/X$	Θ	$1/\Theta$	$C_{\text{равн}}$ МОЛЬ/Л	$1/C_{\text{равн}}$
1							
2							
3							
4							
5							
6							

Построить зависимость обратной величины адсорбции от обратной концентрации кислоты ($1/X$ от $1/C_{\text{равн}}$). Из графика определить X_m , рассчитать максимальную ёмкость монослоя Z_m . Найти константу равновесия K . Построить график зависимости Θ от $C_{\text{равн}}$.

Считая посадочную площадку молекулы уксусной кислоты равной $1/3 \text{ nm}^2$, рассчитать удельную поверхность адсорбента.

Отчёт о работе должен содержать:

- название кислоты, с которой работали;
- данные, полученные в ходе титрования (табл. 7.3);
- последовательность обработки полученных данных (табл. 7.4);
- график зависимости обратной величины адсорбции от обратной концентрации кислоты;
- найденные значения Z_m , константы равновесия K и удельной поверхности адсорбента.

7.2.3. Работа А-3. Изучение адсорбции паров воды на твёрдом адсорбенте

Для изучения адсорбции паров воды используют серию идентичных образцов и набор эксикаторов, в каждом из которых находится насыщенный раствор соли и поддерживается определённое давление паров воды (табл. 7.5). Образцы на несколько дней помещают в эксикаторы, а затем определяют величину адсорбции исходя из изменения массы образца.

Эта методика позволяет снять как адсорбционную, так и десорбционную ветви изотермы. Для получения адсорбционной ветви берётся хорошо высушенный образец, для десорбционной – насыщенный водой. Сравнение адсорбционной и десорбционной

ветвей позволяет определить область капиллярно-конденсационного гистерезиса и оценить удельную поверхность образца.

Цель работы – получить изотермы полимолекулярной адсорбции паров воды на твёрдом адсорбенте и определить удельную поверхность адсорбента.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- эксикаторы (7 шт.);
- пробирки Эппендорфа (13 шт.);
- набор неорганических солей;
- сушильный шкаф;
- аналитические весы;
- пористый адсорбент (уголь, силикагель и т. д.);
- дистиллированная вода.

Итогом работы может являться:

а) получение десорбционной ветви изотермы (используют n пробирок; выполняют операции 1–5, 7–9, 11–15);

б) получение адсорбционной и десорбционной ветвей (используют $(2n - 1)$ пробирок; выполняют операции 1–15).

Порядок выполнения работы

1. Прокалить образец твёрдого адсорбента (активированный уголь, силикагель, оксид алюминия) при температуре 200–250 °С в течение 2–3 часов.

2. Подготовить семь эксикаторов: шесть – с насыщенными растворами солей, обеспечивающими относительную влажность в диапазоне 5–90 %, и один эксикатор с дистиллированной водой.

3. Взвесить на аналитических весах пробирки Эппендорфа (далее – пробирки). Маркировать пробирки. Рекомендуемые варианты маркировки показаны в табл. 6.5. Результаты взвешивания занести в табл. 6.7 и 6.8.

4. Прокалённый сорбент через воронку засыпать в пробирки. Заполнять сорбентом $\approx 2/3$ объёма пробирки и закрывать сразу после заполнения. Охладить адсорбент до комнатной температуры.

5. Взвесить пробирки с образцами, полученные результаты занести в табл. 7.8 и 7.9.

6. Успех или неудача работы зависят от аккуратности выполнения следующих операций. Пробирки адсорбционной серии (6 шт.) поочерёдно открыть и поместить в эксикаторы с насыщенными растворами солей. При охлаждении в пробирках понижается давление, поэтому открывать их следует осторожно. Постучать пальцем по колпачку, убедиться, что на колпачке нет частичек сорбента, открывать очень медленно, иначе образец частично вылетит из пробирки и навеску придётся брать снова.

7. Пробирки десорбционной серии (7 шт.) поочередно осторожно открыть и поместить в эксикатор с дистиллированной водой.

8. Оставить образцы на неделю в защищённом от перепадов температуры месте.

9. Поочерёдно открыть эксикаторы, сразу после открывания очередного эксикатора закрывать находящиеся в нём пробирки. Взвесить все пробирки, результаты занести в табл. 7.5 и 7.6.

10. После взвешивания пробирок адсорбционной серии нужно вновь их открыть и поместить в те же эксикаторы.

11. Пробирки десорбционной серии после взвешивания открыть и поместить в эксикаторы с насыщенными растворами солей. При этом в первом эксикаторе должны оказаться пробирки СА-1 и СД-1, во втором – пробирки СА-2 и СД-2 и т. д. Важно не перепутать пробирки, поэтому ещё раз обратите внимание на маркировку – она должны быть нанесена крупно и чётко.

12. Оставить эксикаторы с образцами ещё на неделю. Через неделю открыть эксикаторы, закрыть пробирки и взвесить их.

Повторное взвешивание образцов адсорбционной серии необходимо для корректного сопоставления с данными десорбционной серии. Иначе данные этих серий с большой вероятностью будут относиться к различным температурам, поскольку термостатирование эксикаторов не используется для упрощения методики и опыт делается при комнатной температуре.

13. По изменению массы рассчитать адсорбцию X (г воды на грамм адсорбента) и Γ (моль воды на грамм адсорбента). Построить кривые зависимости адсорбции, выраженной в этих единицах, от относительной влажности. Адсорбционную и десорбционную ветви изотермы нужно построить на одном графике.

14. Определить область капиллярно-конденсационного гистерезиса.

15. Исходя из плотности жидкой воды, по формулам (7.6)–(7.8) рассчитать посадочную площадку молекулы воды. Аппроксимировать десорбционную ветвь изотермы уравнением БЭТ и определить удельную поверхность адсорбента.

Таблица 7.5

Относительная влажность над насыщенными водными растворами солей

Соль	P/P^* при 25 °C	Соль	P/P^* при 25 °C
LiBr*2H ₂ O	0,069	NaClO ₃	0,75
ZnBr ₂ *2H ₂ O	0,08	NaNO ₃	0,755
ZnCl ₂	0,10	NaCl	0,754
LiCl*H ₂ O	0,11 – 0,15	NaOAc*3H ₂ O	0,76
CaBr ₂ *6H ₂ O	0,176	H ₂ C ₂ O ₄ *2H ₂ O	0,76
LiI*3H ₂ O	0,194	Na ₂ S ₂ O ₃ *5H ₂ O	0,78
KOAc	0,20	NH ₄ Cl	0,793
CaCl ₂ *6H ₂ O	0,31	KBr	0,819
MgCl ₂ *6H ₂ O	0,329	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,81
NaI*2H ₂ O	0,397	KCl	0,84
Zn(NO ₃) ₂	0,42	Sr(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	0,85
K ₂ CO ₃ *2H ₂ O	0,435	KHSO ₄	0,86
KNO ₂	0,45	K ₂ CrO ₄	0,88
KSCN	0,47	ZnSO ₄ *7H ₂ O	0,90
NaHSO ₄ *H ₂ O	0,52	BaCl ₂ *2H ₂ O	0,904
Na ₂ Cr ₂ O ₇ *2H ₂ O	0,52	CsI	0,914
Ca(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	0,538	KNO ₃	0,932
Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	0,536	Na ₂ SO ₃ *7H ₂ O	0,95
NaBr*2H ₂ O	0,58	Na ₂ HPO ₄ *12H ₂ O	0,95
NH ₄ NO ₃	0,65 – 0,67	K ₂ SO ₄	0,974
KI	0,698	Pb(NO ₃) ₂	0,98
SrCl ₂ *6H ₂ O	0,719	CuSO ₄ *5H ₂ O	0,98

Таблица 7.6

Рекомендуемые варианты маркировки образцов

Маркировка	Расшифровка
СА-1	Силикагель – Адсорбция – эксикатор 1
СА-2	Силикагель – Адсорбция – эксикатор 2
...	...
СД-1	Силикагель – Десорбция – эксикатор 1
...	...
УА-1	Уголь – Адсорбция – эксикатор 1
УА-2	Уголь – Адсорбция – эксикатор 2
...	...
УД-1	Уголь – Десорбция – эксикатор 1
...	...

Одной из целей работы является определение площади поверхности твёрдого адсорбента. Характерные значения $A_{уд}$ приведены для справки в табл. 7.7.

Таблица 7.7

Удельная поверхность некоторых пористых тел

Наименование	$A_{уд}$, м ² /г
Силикагели SiO ₂	5–800
Активированные угли	300–1500
Супермикропористые углеродные наноструктурированные материалы (СУНМ)	до 2500
γ -Al ₂ O ₃	20–500

Таблица 7.8

Результаты взвешивания образцов при построении адсорбционной кривой

Образец	1. Сухой образец Дата взвешивания “__”____20__			2. После адсорбции 7 суток Дата “__”____20__		3. После адсорбции 14 суток Дата “__”____20__	
	m_0	m_1	$m_2 = m_1 - m_0$	$m_3,$	$m_4 = m_3 - m_1$	m_5	$m_6 = m_5 - m_1$
	Пробирка	Пробирка + адсорбент	Образец	Пробирка + адсорбент + вода	Вода	Пробирка + адсорбент + вода	Вода
СА-1							
СА-2							
...							

Таблица 7.9

Результаты взвешивания образцов при построении десорбционной кривой

Образец	1. Сухой образец Дата взвешивания “__”____20__			2. После насыщения 7 суток Дата “__”____20__		3. После десорбции 7 суток Дата “__”____20__	
	m_0	m_1	$m_2 = m_1 - m_0$	$m_3,$	$m_4 = m_3 - m_1$	m_5	$m_6 = m_5 - m_1$
	Пробирка	Пробирка + адсорбент	Образец	Пробирка + адсорбент + вода	Вода	Пробирка + адсорбент + вода	Вода
СД-1							
СД-2							

Отчёт о работе должен содержать:

- название адсорбента, с которым работали;
- данные, полученные в ходе выполнения работы (табл. 7.8 и 7.9);
- кривые зависимости адсорбции X (г/г) и Γ (моль/г) от относительной влажности и комментарии, касающиеся вида адсорбционной и десорбционной кривых;
- результаты аппроксимации десорбционной ветви изотермы уравнением БЭТ и найденное значение удельной поверхности адсорбента.

7.2.4. Работа А-4. Определение теплоты адсорбции хроматографическим методом

Газовая хроматография – быстрый, точный и высокочувствительный метод, широко используемый в самых разнообразных областях физической химии [6]. В данной работе представлен способ определения теплоты адсорбции.

Рассмотрим типичный вид хроматограммы (рис. 7.5).

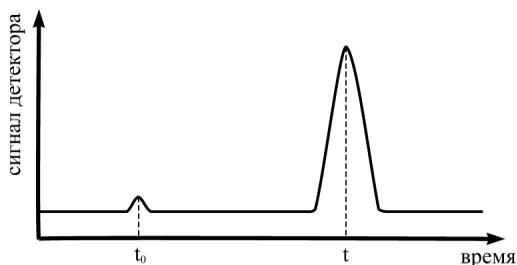


Рис. 7.5. Типичный вид хроматограммы

Момент ввода пробы в колонку принят за ноль отсчёта, t_0 – время выхода из колонки несорбирующегося газа, t – время выхода исследуемого вещества. Время, протекающее с момента ввода пробы в колонку до момента появления максимума пика какого-либо из компонентов, называемое *временем удерживания*, является важной характеристикой вещества при хроматографическом анализе. Время удерживания несорбирующегося газа t_0 равно времени прохождения через колонку порции газа-носителя. Оно

зависит только от объёмной скорости газа-носителя u и свободного объёма в колонке V :

$$t_0 = \frac{V}{u}.$$

Время t больше времени t_0 , так как движение исследуемого вещества тормозится его адсорбцией. Рассмотрим процесс продвижения фракции исследуемого вещества по хроматографической колонке. Будем считать, что молекулы, находящиеся в газовой фазе и адсорбированном слое, достаточно быстро обмениваются между собой.



Рис. 7.6. Вещество в газовой фазе и вещество в адсорбированном слое находятся в равновесии и передвигаются по колонке как единая зона или фракция. u – объёмная скорость газа-носителя

На рис. 7.6 схематично изображены подвижная (газовая) фаза и неподвижная фаза (адсорбент, например, полисорб). Примем два допущения:

- 1) находясь в адсорбированном состоянии на поверхности неподвижной фазы, молекулы исследуемого вещества не передвигаются вдоль колонки;
- 2) находясь в газовой фазе, они перемещаются со скоростью газа-носителя.

Время удерживания t , за которое молекула исследуемого вещества проходит хроматографическую колонку, складывается из времени её пребывания в подвижной газовой фазе τ_r и неподвижной фазе τ_n :

$$t = \tau_r + \tau_n.$$

Понятно, что время τ_r при справедливости допущения 2 равно времени удерживания газа-носителя t_0 . Вычтя время удерживания газа-носителя из времени удерживания исследуемого вещества, получаем *исправленное время удерживания* t_R , которое совпадает со временем пребывания молекул вещества в неподвижной фазе:

$$t - \tau_r = \tau_n + \tau_r - \tau_r = \tau_n = t_R.$$

Вероятность того, что молекула исследуемого вещества находится в газовой фазе, равна

$$W_r = \frac{\tau_r}{\tau_r + \tau_n} = \frac{1}{1 + \tau_n / \tau_r},$$

с другой стороны,

$$W_r = \frac{N_r}{N_r + N_n} = \frac{1}{1 + N_n / N_r},$$

где N_r и N_n – число молекул исследуемого вещества в газовой и неподвижной фазах соответственно. Таким образом,

$$\frac{\tau_n}{\tau_r} = \frac{t_R}{t_0} = \frac{N_n}{N_r} = K_N.$$

Мы учли, что $\tau_n = t_R$, $\tau_r = t_0$, а отношение N_n / N_r равно константе равновесия K_N .

Поскольку температурная зависимость времени удерживания несорбирующегося газа невелика и определяется только его расширением при росте температуры, можно считать t_0 приблизительно постоянной величиной. В таком случае получается, что, исследуя температурную зависимость исправленного времени удерживания, можно найти тепловой эффект адсорбции:

$$\ln(t_R) = \ln(t_0) + \ln(K_N) = \ln(t_0) - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}.$$

Величина ΔH° находится по наклону прямой, построенной в координатах $\ln(t_R) - 1000/T$.

Для более точных расчётов следует учитывать несколько поправок. Формула для расчёта истинного удерживаемого объёма v_R выглядит следующим образом:

$$v_R = t_R u_{out} f_1 f_2 f_3 = t_R u_{out} \frac{3}{2} \cdot \frac{P_{in}/P_{out}^2 - 1}{P_{in}/P_{out}^3 - 1} \cdot \frac{T_{col}}{T_{room}} \cdot \frac{P_{out} - P_{H_2O}}{P_{out}}$$

Поправка f_1 учитывает разницу давлений на входе и выходе колонки (P_{in} и P_{out}), поправка f_2 учитывает различие температур колонки и измерителя расхода газа, поправку f_3 нужно вводить, если для измерения расхода газа используется мыльно-плёночный измеритель. Эти поправки в большей степени влияют на измеренные значения энтропии адсорбции и в меньшей степени – на значение энтальпии адсорбции.

Цель работы – определить теплоту адсорбции исследуемого вещества на адсорбенте полисорб-1 (или ином).

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- газовый хроматограф с детектором по теплопроводности;
- насадочная хроматографическая колонка с адсорбентом (полисорб-1 или иной);
- устройство для ввода пробы: шприц на 1 или 10 мкл для ввода жидкости или приспособление для ввода паров;
- мыльно-плёночный измеритель расхода газа.
- баллон с гелием для обеспечения работы хроматографа;
- баллон со смесью 0,2 % воздуха (или иного несорбирующегося газа) в гелии;
- набор исследуемых веществ, например, спиртов C_2 – C_4 или углеводородов C_6 – C_9 .

Устройство установки

Основной частью установки является хроматограф с установленной колонкой, заполненной полисорбом-1 или иным адсорбентом.

Если ввод пробы паров исследуемого вещества производится краном-дозатором, то дополнительно нужно собрать приспособление, схема которого показана на рис. 7.7. Оно состоит из регулятора расхода (2), на который от газового баллона (1) подаётся смесь 0,2 % воздуха в гелии, сатуратора (3) заполненного исследуемым веществом, 6-портового крана (4) с дозирующей петлёй (5) и соединительных линий.

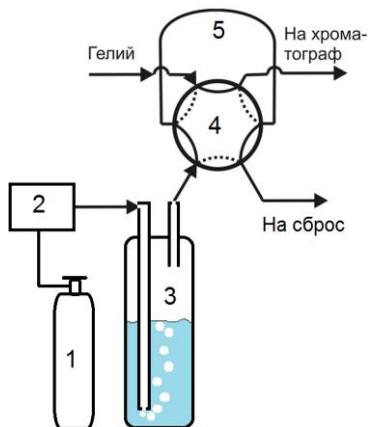


Рис. 7.7. Приспособление для ввода пробы краном-дозатором

В исходном положении («отбор пробы») дозирующая петля заполняется парами исследуемой жидкости. При повороте крана на 60° дозирующая петля оказывается включённой в линию газа-носителя хроматографа («ввод пробы») и её содержимое поступает на колонку.

Порядок выполнения работы

1) Включить хроматограф, как указано в его описании, установить нужный расход газа-носителя и указанную преподавателем температуру колонки. Измерить расход газа-носителя.

2) Подать на сатуратор и кран-дозатор поток смеси 0,2 % воздуха в гелии, установить расход 30 мл/мин. При этом может понадобиться мыльно-плёночный измеритель расхода газа.

3) Поставить кран-дозатор в исходное положение. После выхода хроматографа на рабочий режим ввести пробу краном-дозатором или шприцем. Перевод крана из положения «отбор пробы» в положение «ввод пробы» нужно выполнять быстрым движением. Если проба вводится шприцем, нужно набрать в него кроме анализируемого вещества немного воздуха.

4) Определить и записать время удерживания воздуха и исследуемого вещества, температуру колонки, расход газа-носителя. Трижды повторить измерение при выбранной температуре колонки.

5) Увеличить температуру колонки на 10 градусов, дождаться выхода хроматографа на рабочий режим, проконтролировать расход газа-носителя, выполнить пункты 3 и 4.

6) Выполнить измерения при 4–5 температурах, указанных преподавателем.

Обработка результатов

Полученные данные занести в табл. 7.10.

Таблица 7.10

Данные для расчёта стандартной энтальпии адсорбции

T, K	$1000/T$	t	t_R	$\ln(t_R)$

По данным табл. 7.10 построить график зависимости $\ln(t_R)$ от $1000/T$ и найти стандартную энтальпию адсорбции.

Отчёт о работе должен содержать:

- название исследуемого вещества и адсорбента;
- условия проведения измерений, первичные данные в виде таблицы 7.10;
- график зависимости $\ln(t_R)$ от $1000/T$;
- найденное значение стандартной энтальпии адсорбции.

7.2.5. Работа А-5. Определение площади удельной поверхности пористых материалов методом БЭТ

Газовая адсорбционная порометрия – один из основных методов изучения пористой структуры адсорбентов и катализаторов [7]. Среди их различных характеристик, наиболее часто требуется определить удельную поверхность $A_{уд}$ (m^2/g), т. е. площадь поверхности одного грамма адсорбента. Для этого регистрируют изотермы адсорбции какого-либо инертного газа, обычно азота, аргона или криптона. Наибольшее распространение в мировой практике получили измерения изотерм адсорбции молекулярного азота при 77,4 К (т. е. при температуре кипения N_2 при давлении 1 бар.). Это связано с повсеместной доступностью жидкого азота в крупных

городах. С физико-химической точки зрения более инертным, а значит релевантным данному методу, газом является аргон. Однако тройная точка Ar лежит выше температуры кипения N₂, что в некоторых случаях приводит к его замерзанию в порах исследуемых материалов. Поэтому измерение изотерм адсорбции аргона при 77,4 К, хотя и используется в практике, может давать менее точные результаты.

Для получения изотерм адсорбции азота применяют метод тепловой десорбции, в котором измеряют количество газа, десорбирующегося с поверхности при быстром нагреве. Проводя серию экспериментов при нескольких давлениях можно получить набор точек «количество десорбированного газа» – «парциальное давление», достаточно точно соответствующих реальной изотерме адсорбции.

При обработке полученных данных с целью определения удельной поверхности образца, обычно используют изотерму адсорбции БЭТ (см. 7.5). Перепишем уравнение БЭТ, вводя обозначения: $c = K_1 P^*$ и $h = P/P^*$

$$\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{c \cdot h}{1 - h [1 + c - 1 h]},$$

где Θ – степень заполнения поверхности, Γ и Γ_m – адсорбция и ёмкость монослоя, выраженные в молях адсорбата (азота) на грамм адсорбента. P – парциальное давление газообразного азота, P^* – давление паров над жидким азотом при температуре T . Если адсорбция азота проводится из его смеси с гелием при общем давлении 1 бар при температуре $T = 77,4$ К, то h – совпадает с долей N₂ в этой смеси. Для определения параметров c и Γ_m , уравнение БЭТ удобно привести к виду

$$\frac{h}{\Gamma (1-h)} = \frac{1}{\Gamma_m c} + \left(\frac{c-1}{\Gamma_m c} \right) \cdot h. \quad (7.6)$$

Из графика линейной зависимости $\frac{h}{\Gamma (1-h)}$ от h можно найти значение c (константа БЭТ) и ёмкость монослоя Γ_m . Зная площадь «посадочной площадки» σ одной молекулы азота, можно вычислить удельную поверхность образца $A_{уд}$.

$$A_{y_0} = \Gamma_m \cdot N_A \cdot \sigma.$$

Целью лабораторной работы является измерение удельной поверхности предоставленного образца (активированный уголь, силикагель или иной инертный материал).

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- установка для измерения тепловой десорбции с блоком ДТП (рис. 7.8);
- съёмный нагреватель с регулятором температуры;
- металлический сосуд Дьюара ёмкостью 0,5 литра;
- весы;
- газовые баллоны со смесями N_2/He – 6 шт.;
- жидкий азот;
- стандартный образец с известной удельной поверхностью A_{y_0} и известным значением s (константы БЭТ);
- исследуемые образцы.

При самостоятельном изготовлении установки она может быть собрана на базе газового хроматографа.

Устройство установки

Схема установки представлена на рис. 7.8. Данная лабораторная установка рассчитана на измерение 5 точек изотермы адсорбции N_2 при 77,4 К. Для этого имеется 5 газовых баллонов с заранее приготовленными смесями N_2/He . Точный состав указан на каждом баллоне. Баллон с чистым N_2 используется при проведении тренировки образцов. В ходе работы открывают один из кранов К1–К5 и газовая смесь, через регулятор расхода, подаётся на измерительную U-образную ячейку, в которую помещают исследуемый образец. Далее газ проходит кран КТ, детектор ДТП и измеритель расхода Р2, либо сбрасывается в атмосферу через измеритель расхода Р1.

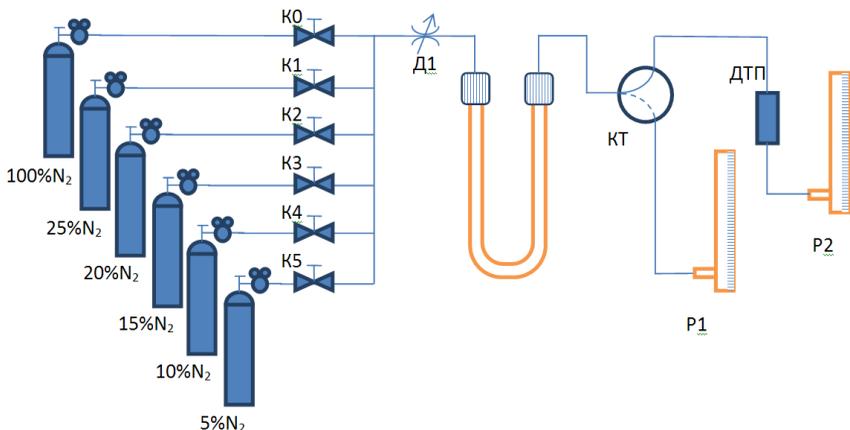


Рис. 7.8. Схема установки для изучения тепловой десорбции азота

Детектор ДТП состоит из датчика (катарометра), источника питания, аналого-цифрового преобразователя (АЦП) и регистратора (компьютера). При проведении опыта сигналы детектора соответствующие адсорбции и десорбции азота регистрируются и отображаются на мониторе в виде противоположно направленных пиков.

Непосредственным результатом измерений с использованием установки, показанной на рис. 7.8, и азота в качестве адсорбтива, является площадь адсорбционного или десорбционного пика $S_{y.e.}$, выраженная в условных единицах (у.е.). Необходимо определить калибровочный коэффициент K_h , переводящий эту величину в моли адсорбированного или десорбированного N_2 . При этом нужно учитывать, что, из-за особенностей конструкции детектора, значение K_h зависит от h . Калибровочный коэффициент можно определить непосредственно, вводя в поток смеси проходящей через детектор небольшие порции азота. Однако по ряду причин удобнее определять K_h , выполняя предварительный опыт со стандартным образцом с известной удельной поверхностью A_{y0} и известным значением константы c .

Порядок выполнения работы

Устанавливают в держатель пустую измерительную ячейку. Открывают баллоны с газами при закрытых клапанах K0–K5 и

задают давление на редукторах равным 2 атм. Регулятором Д1 задают расход газа 1 мл/с. Поочерёдно открывая клапаны К0 – К5, продувают газовые линии. После продувки открывают кран К0 и подготавливают к работе детектор ДТП.

Одна и та же последовательность действий выполняется в опытах со стандартным образцом и с исследуемым образцом.

Калибровка детектора ДТП

Взвешивают пустую измерительную ячейку. Загружают в ячейку навеску стандартного образца. Массу навески выбирают исходя из того, чтобы общая поверхность образца в ячейке была приблизительно 10 м^2 . Проводят тренировку образца при $150 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин в токе чистого азота, охлаждают ячейку до комнатной температуры. При последующих расчётах учитывают изменение массы образца в результате тренировки. Проводят серию из пяти опытов со стандартным образцом (шифры опытов СО-1 – СО-5).

Опыт СО-1

Подают на ячейку поток смеси 5% N_2/He , устанавливают расход 1 мл/с, ожидают стабилизации нулевой линии на регистраторе.

Погружают ячейку в жидкий азот. При этом ячейка неподвижна, перемещается только сосуд Дьюара с азотом. Адсорбция азота приводит к уменьшению его концентрации в потоке, протекающем через катарометр. Регистратор записывает адсорбционную кривую.

После стабилизации положения нулевой линии убирают сосуд Дьюара с жидким азотом, температура ячейки возрастает и через некоторое время достигает комнатной. Блок ДТП записывает десорбционную кривую в виде пика ориентированного противоположно пику адсорбции.

Данные опыта сохраняют в виде файла и заносят в табл. 7.11.

Подают на ячейку поток смеси иного состава, выполняют опыты СО-2 – СО-5 аналогичным образом.

После завершения серии опытов со стандартным образцом подают на ячейку поток азота. Взвешивают ячейку для определения массы сухого образца с учётом потери влаги в ходе тренировки.

Расчёт калибровочного коэффициента.

Калибровочный коэффициент K_h , зависящий от содержания азота в смеси подаваемой на ячейку, рассчитывают по формуле:

$$K_h \left[\frac{\text{моль } N_2}{\text{у.е.}} \right] = \frac{\Gamma_m \cdot m}{S_{y.e.}} \cdot \Theta = \frac{1}{S_{y.e.}} \cdot \left(\frac{A_{y\partial} \cdot m}{N_A \cdot \sigma} \right) \cdot \frac{c_{st} \cdot h}{1-h \quad 1+ c_{st} - 1 \quad h},$$

где $S_{y.e.}$ – площадь термодесорбционного пика в условных единицах; Γ_m – ёмкость монослоя [моль/г]; m – масса образца [г]; $A_{y\partial}$ – удельная поверхность [м²/г]; $(A_{y\partial} \cdot m)$ – поверхность образца [м²]; $(N_A \cdot \sigma)$ – площадь поверхности необходимой для плотного размещения одного моля N_2 [м²/моль N_2]; σ – посадочная площадка молекулы азота [м²]; $h = P/P^*$ – в условиях опыта совпадает с долей азота в смеси. Константа БЭТ стандартного образца c_{st} предполагается известной. Общее давление в ячейке равно 1 бар.

Таблица 7.11

Данные для расчёта калибровочных коэффициентов

($m =$ _____ г; $A_{y\partial} =$ _____ м²/г; $c_{st} =$ _____)

Шифр опыта	h	Θ	$\frac{A_{y\partial} \cdot m}{N_A \sigma}$, моль N_2	$S_{y.e.}$ десорбц.	K_h , моль/у.е.
СО-1					

Проведение измерений

Эксперименты с исследуемым образцом проводят точно так же, как и со стандартным образцом. Проводят серию из пяти опытов с исследуемым образцом (шифры опытов ИО-1 – ИО-5). Для корректного проведения измерений необходимо загрузить в ячейку такое количество образца, чтобы его поверхность была приблизительно равна 10 м². Для выполнения этого условия может потребоваться выполнить предварительный опыт.

Обработка результатов измерений

После выполнения эксперимента заполняют табл. 7.12.

Данные для расчёта изотермы адсорбции

$h = P/P^*$	Для стандартного образца		Для исследуемого образца	
	Площадь десорбционного пика $S_{y.e.}$ (станд.)	Калибровочный коэффициент	Площадь десорбционного пика $S_{y.e.}$ (исслед.)	Адсорбция Γ , моль/г

Число молей азота адсорбированного на 1 г исследуемого образца Γ при разных значениях h рассчитывают по формуле:

$$\Gamma = K_n \cdot S_{y.e.} / m,$$

где $S_{y.e.}$ – площадь термодесорбционных пиков в условных единицах, m – масса образца в г.

Заполняют табл. 7.13. Для наглядного представления полученных данных строят график зависимости Γ от h .

Таблица 7.13

Подготовка данных для построения графика по уравнению 7.6

$h = P/P^*$	Адсорбция Γ , моль/г	$\Gamma 1-h$	$\frac{h}{\Gamma 1-h}$

Согласно рекомендациям IUPAC, диапазон корректной обработки изотерм адсорбции в координатах уравнения БЭТ определяется исходя из того, что значения $\Gamma 1-h$ должны возрастать с ростом h . Поэтому из полученного набора экспериментальных точек отбирают только те, которые соответствуют этому условию. По отобранным точкам строят график зависимости $\frac{h}{\Gamma 1-h}$ от h ,

соответствующий уравнению (7.6), проводят интерполяционную прямую, из параметров которой рассчитывают Γ_m .

Удельную поверхность образца рассчитывают как

$$A_{\text{уд}} = \Gamma_m \cdot N_A \cdot \sigma,$$

где $\sigma = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ – «посадочная площадка» молекулы азота.

Отчёт о работе должен содержать:

- название исследуемого вещества;
- условия проведения измерений, первичные данные и результаты расчётов в виде табл. 7.11 – 7.13;
- график зависимости Γ от h , построенный по данным табл. 7.13;
- график, соответствующий уравнению (7.6);
- найденное значение удельной поверхности исследуемого образца.

Контрольные вопросы

1. Основные понятия и определения: адсорбент, адсорбат, адсорбтив, удельная поверхность, изотерма адсорбции.
2. Изотермы адсорбции Генри и Френдлиха.
3. Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Основные допущения, вывод уравнения изотермы.
4. Изотерма адсорбции БЭТ. Основные допущения. Поясните вывод уравнения изотермы.
5. Ёмкость монослоя: назовите порядок величины.
6. Общие закономерности адсорбции веществ из водных растворов на твёрдой поверхности.
7. Классификация экспериментальных изотерм адсорбции из растворов по Гильсу.
8. Условия применимости уравнений Генри, Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина – Астахова для анализа экспериментальных изотерм адсорбции из растворов.
9. Методика определения концентрации растворов с помощью УФ-спектроскопии.
10. Определение ёмкости адсорбционного монослоя и площади «посадочной площадки».
11. Газовая хроматография (к работе А-4).
12. Время удерживания, связь времени удерживания и теплоты адсорбции (к работе А-4).
13. Как определить массу пробы исследуемого материала для загрузки в измерительную ячейку (к работе А-5).

14. Как определить диапазон применимости метода БЭТ, основываясь на экспериментальных данных (к работе А-5).

Библиографический список

1. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
2. *Карнаухов А. П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999.
3. *Киселев А. В.* Поверхностные явления. Адсорбция. Курс физической химии. Ред. Я. И. Герасимов. М.: Госхимиздат, 1963. 435 с.
4. *Дубинин М. М., Астахов В. А.* Развитие представлений об объёмном заполнении микропор при адсорбции газов и паров микропористыми адсорбентами // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1971. № 1. С. 5–21.
5. *Netskina O. V., Tayban E. S., Moiseenko A. P., Komova O. V., Mukha S. A., Simagina V. I.* Removal of 1,2-dichlorobenzene from water emulsion using adsorbent-catalysts and its regeneration // Journal of Hazardous Materials. 2015. № 285. P. 84–93.
6. *Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф.* Руководство по газовой хроматографии. М.: Высш. шк., 1987.
7. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. I. 9–10. P. 1051–1069.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

В данном разделе описаны две лабораторные работы. Целью одной из них является расчёт константы равновесия реакции димеризации диоксида азота в газовой фазе. Целью другой – расчёт энтропии газа, состоящего из двухатомных или линейных молекул. Для выполнения этой работы требуются знания в области статистической термодинамики и умение анализировать ИК-спектры газов.

Применение методов статистической термодинамики позволяет в некоторых случаях рассчитывать энтропию, теплоёмкость и термодинамические потенциалы, пользуясь знанием только молекулярных и атомных постоянных: масс атомов и молекул, расстояний между атомами, углов между связями и частот колебаний. Для простых молекул необходимые сведения могут быть получены при анализе молекулярных спектров.

Для двухатомной молекулы положение центра полосы в колебательно-вращательном спектре (см. разд. 8.1.4) даёт частоту колебаний, а расстояния между линиями вращательной структуры связаны с моментом инерции молекулы. Эти сведения позволяют рассчитать *статистическую сумму* (статсумму) молекулы, энтропию и другие термодинамические характеристики (см. разд. 8.3).

Для молекулы газа вклад в статсумму, связанный с поступательным движением, зависит от молекулярной массы M , температуры T и объёма V , в котором она находится:

$$q_{\text{пост}} \sim M^{3/2} \cdot T^{3/2} \cdot V.$$

Поступательная статсумма выражается огромным числом. Легко запомнить, что поступательная статсумма атома водорода, находящегося в объёме 1 м^3 при температуре 300 К, равна 10^{30} , статсумма безразмерна.

Вращательная статсумма двухатомной молекулы $q_{\text{вращ}}$ пропорциональна её моменту инерции и температуре и не зависит от объёма. Она гораздо меньше поступательной. Для двухатомных молекул при комнатной температуре вращательная статсумма может изменяться в пределах от нескольких единиц до нескольких тысяч.

Колебательная статсумма двухатомной молекулы зависит от частоты колебаний и температуры. При комнатной температуре она близка к единице.

Зная статсуммы, можно найти вклады в энтропию двухатомной молекулы от поступательного и вращательного движения:

$$S_{\text{пост}} = R \left(\ln \frac{q_{\text{пост}}}{N_A} + \frac{5}{2} \right),$$

$$S_{\text{вр}} = R \ln q_{\text{вр}} + 1 .$$

Вклад в энтропию от колебаний также можно рассчитать или определить по справочным данным. Если колебательная статсумма близка к единице, то этот вклад мал.

В некоторых случаях, например для молекул с нечётным числом электронов, при расчёте энтропии следует учитывать вклад от электронной статсуммы.

Колебательно-вращательные переходы двухатомных молекул соответствуют поглощению инфракрасного излучения в диапазоне от 200 до 4500 см⁻¹. Вид спектра в газовой фазе зависит от разрешающей способности ИК-спектрометра. При низком разрешении наблюдается одна полоса поглощения, имеющая два или три близко расположенных максимума, что кажется странным, так как колебание у двухатомной молекулы только одно. При разрешении около 1 см⁻¹ полоса распадается на несколько десятков узких линий: становится видна так называемая вращательная структура полосы поглощения.

Раздел 8.1 даёт возможность познакомиться с элементами теории колебательно-вращательных спектров и научиться извлекать из них необходимую информацию о строении молекул исследуемого газа.

Раздел 8.2 посвящен устройству двух типов ИК-спектрометров: классического и ИК-Фурье-спектрометра. В настоящее время последний тип приборов уже является преобладающим. Очень важно уяснить принцип его работы.

Необходимые сведения из области статистической термодинамики даны в разд. 8.3.

Порядок выполнения лабораторных работ и рекомендации по обработке полученных данных содержатся в разд. 8.4.

8.1. ИК-спектры двухатомных молекул в газе

Спектроскопия изучает качественный и количественный состав электромагнитного излучения, поглощённого, излучённого, рассеянного или отражённого веществом. Важнейшей характеристикой электромагнитного излучения является *длина волны* λ . Диапазоны длин волн излучения используемого в различных видах спектроскопии показаны на рис. 8.1. В некоторых видах спектроскопии, в том числе в ИК-спектроскопии, для характеристики излучения используется волновое число, размерность которого см^{-1} .

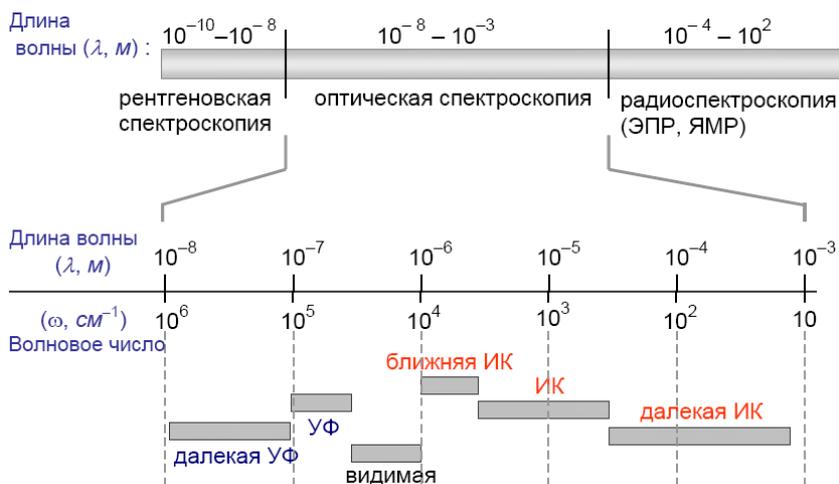


Рис. 8.1. Длины волн излучения, используемого в разных видах спектроскопии

8.1.1. Энергетические состояния молекул

Систему электронных, колебательных и вращательных уровней молекулы можно схематично изобразить так, как это показано на рис. 8.2. Положение энергетических уровней можно теоретически определить, решая стационарное уравнение Шрёдингера:

$$H\Psi = E\Psi.$$

Его точное аналитическое решение, однако, возможно только для простейшей двухатомной молекулы H_2^+ при фиксированных ядрах.

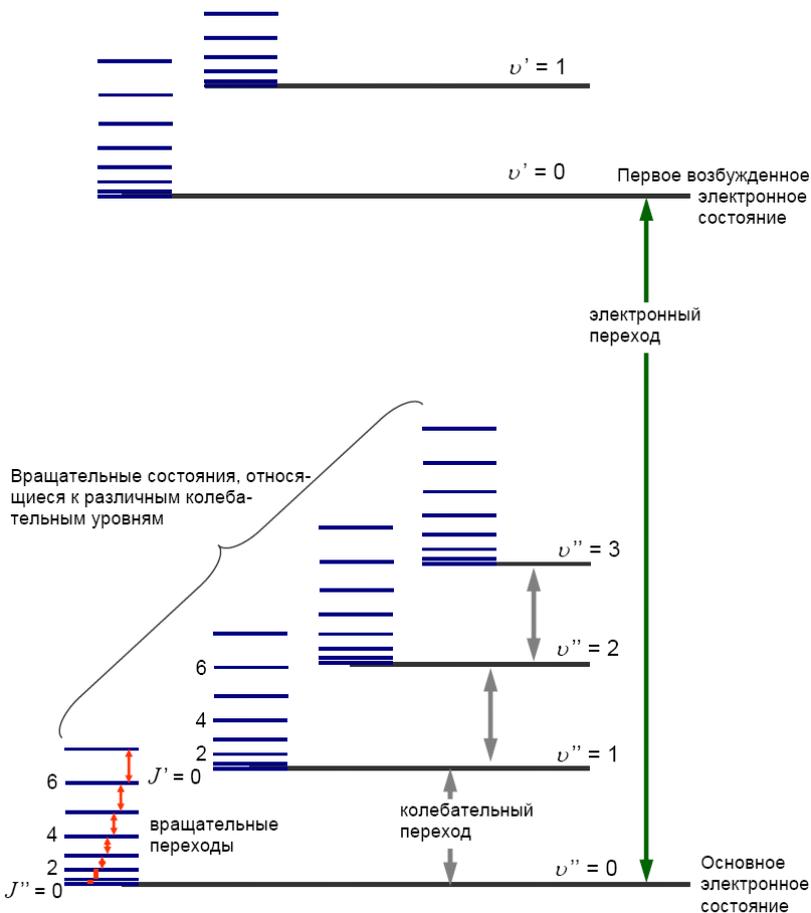


Рис. 8.2. Схематичное изображение энергетических уровней молекулы (электронные уровни отстоят друг от друга намного дальше, а вращательные уровни намного ближе, чем это показано на рисунке)

Для молекул с большим числом электронов приходится использовать ряд приближений. Если расстояния между электронными, колебательными и вращательными уровнями энергии существенно различаются:

$$E_{эл} \gg E_{кол} \gg E_{вр},$$

то полную волновую функцию молекулы можно рассматривать как произведение

$$\Psi = \Psi_{эл} \Psi_{кол} \Psi_{вр}.$$

Это значительно упрощает задачу нахождения уровней, поскольку теперь можно отдельно решать три самостоятельных уравнения Шрёдингера соответственно для электронной, колебательной и вращательной составляющей.

Расстояние между электронными уровнями молекулы лежат в диапазоне приблизительно $10\,000\text{--}100\,000\text{ см}^{-1}$. Расстояния между соседними колебательными уровнями обычно $50\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, т. е. намного меньше, чем для электронных уровней, а между вращательными уровнями – ещё меньше, порядка $0,1\text{--}200\text{ см}^{-1}$. Понятно, что каждое электронное состояние молекулы должно иметь свой набор колебательных состояний, а каждому колебательному состоянию может соответствовать свой набор вращательных состояний.

Здесь и далее расстояния между энергетическими уровнями указываются в традиционно принятых величинах – *волновых числах* ($\omega, \text{ см}^{-1}$), которые показывают, сколько длин волн укладывается в 1 см. Строго говоря, единицами энергии они не являются, хотя энергия фотона действительно пропорциональна волновому числу:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\omega,$$

где ν – частота (Гц), c – скорость света (см/с), h – постоянная Планка (Дж·с).

В ИК-спектроскопии поглощение электромагнитного излучения обусловлено переходами между колебательными уровнями (см. рис. 8.2), поэтому её иногда называют колебательной спектроскопией. Структуру колебательных и вращательных уровней, которые могут участвовать в образовании ИК-спектра, мы рассмотрим подробнее на примере двухатомной молекулы [1,2].

8.1.2. Колебательные уровни двухатомной молекулы

Простейшей классической моделью двухатомной молекулы является модель гармонического осциллятора. В этом приближении молекула представляется как два шарика с массами m_1 и m_2 , колеблющиеся на пружинке.

Частота колебаний гармонического осциллятора ν (с^{-1}) зависит от силовой постоянной k_e и от приведённой массы $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}.$$

Квантово-механический аналог гармонического осциллятора даёт следующее выражение для энергии колебательных уровней:

$$E_{\text{кол}} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = hc\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (8.1)$$

где $\nu = 0, 1, 2, \dots$ – колебательное квантовое число. Расстояние между соседними колебательными уровнями

$$\Delta E_{\text{кол}} = E_{\nu+1} - E_{\nu} = hc\omega \left(\nu + 1 + \frac{1}{2} \right) - hc\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = hc\omega$$

не зависит от квантового числа ν . Таким образом, в приближении квантового гармонического осциллятора мы имеем систему эквидистантных (равноотстоящих) энергетических уровней.

8.1.3. Вращательные уровни двухатомной молекулы

Для определения энергии вращательных уровней используют ряд приближений, самое простое из них – модель жёсткого ротатора. В этом приближении молекула представляется как два шарика, связанных жёстким стержнем и вращающихся вокруг центра масс (рис. 8.3). Для такой системы положение центра масс (точка C) определяется соотношением

$$m_1 r_1 = m_2 r_2,$$

а момент инерции относительно центра масс равен

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2.$$

Удобнее, однако, преобразовать это выражение, чтобы момент инерции выражался через межатомное расстояние r_e :

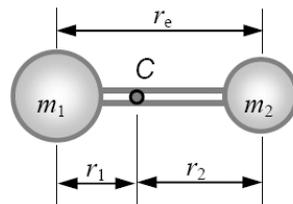


Рис. 8.3. Модель жёсткого ротатора

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_e^2 = \mu r_e^2,$$

где μ – приведённая масса.

В приближении жёсткого ротатора решение уравнения Шредингера даёт вращательные энергетические уровни в виде

$$E_{вр} = hc [B_e J(J+1)],$$

где $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ – вращательное квантовое число. Параметр B_e называют вращательной постоянной молекулы:

$$B_e (\text{м}^{-1}) = \frac{h}{8\pi^2 c \cdot I_e} = \frac{2,798 \cdot 10^{-44}}{I_e (\text{кг} \cdot \text{м}^2)},$$

где $c = 3 \cdot 10^8$ м/с.

Индекс e означает, что величина B_e относится к минимуму кривой потенциальной энергии. Однако среднее расстояние r_e зависит от колебательного квантового числа, с ростом ν оно увеличивается. Следовательно, момент инерции $I_e = \mu r_e^2$ также должен увеличиваться, а постоянная B должна падать. Чтобы учесть это, используют модель колеблющегося ротатора (пружинка вместо жёсткого стержня на рис. 8.3), которая предполагает связь вращательной постоянной с колебательным квантовым числом:

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right),$$

где α_e – постоянная колебательно-вращательного взаимодействия, которая есть малая положительная величина. Таким образом, для каждого более высокого колебательного уровня вращательная постоянная B_ν становится прогрессивно меньше. Выражения для вращательной энергии и вращательной постоянной в рамках данной модели переписутся следующим образом:

$$E_{вр} = hc [B_\nu J(J+1)], \quad (8.2)$$

$$B_\nu = \frac{h}{8\pi^2 c \mu \langle r_\nu \rangle^2},$$

куда входит $\langle r_\nu \rangle$ – среднее межъядерное расстояние для состояния ν , поскольку предполагается, что молекула за один оборот вращения может совершить множество (сотни) колебаний.

Состоянию с $J = 0$ отвечает нулевая $E_{вр}$. В этом случае молекула не вращается. Рассчитаем расстояние между соседними вращательными уровнями:

$$\Delta E_{ep} = E_{J+1} - E_J =$$

$$= hcB_v J(J+1) - hcB_v J(J-1) = hc2B_v J.$$

Как видим, это расстояние зависит от квантового числа J , с ростом J оно увеличивается ($2B$, $4B$, $6B$, ...), т. е. вращательные уровни расходятся (рис. 8.4).

Лучшее совпадение с экспериментальными данными даёт модель нежёсткого ротатора, в которой дополнительно учитывается растяжение связи при вращении за счёт центробежной силы. Уровни вращательной энергии для нежёсткого ротатора:

$$E_{ep} = hc \left[B_v J(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \right],$$

где D – постоянная центробежного растяжения. Обычно величина D намного меньше B , например, для молекулы O_2 вращательная постоянная $B = 1,445 \text{ см}^{-1}$, а постоянная центробежного растяжения $D = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$, поэтому поправка на центробежное

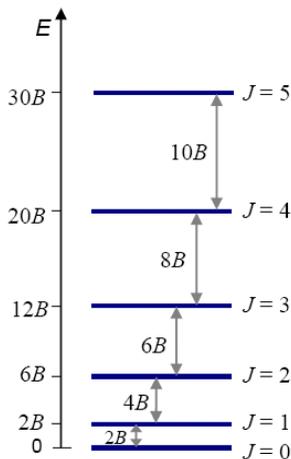


Рис. 8.4. Вращательные уровни двухатомной молекулы

растяжение будет сказываться только при больших J . Но для молекул с меньшим моментом инерции D может быть значительно больше, поэтому центробежное растяжение надо учитывать уже при малых J . Например, для молекулы хлористого водорода $B = 10,59 \text{ см}^{-1}$, $D = 532 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$.

Формальных ограничений на максимальное значение квантового числа J не существует, однако вращательная энергия с ростом J всё время возрастает. Наступит момент, когда центробежная сила в быстро вращающейся молекуле превысит силу связи в молекуле и молекула разрушится (вращательная преддиссоциация), чего не происходит при обычных температурах.

Вращательные уровни молекул, в отличие от колебательных уровней, имеют вырождение, величина которого составляет $g = (2J + 1)$.

Вращательные спектры двухатомных молекул, обусловленные чисто вращательными переходами, которые осуществляются при

фиксированных колебательном и электронном состояниях молекулы, наблюдаются в микроволновой области $\omega = 1 - 100 \text{ см}^{-1}$.

8.1.4. Колебательные спектры двухатомных молекул

Инфракрасные спектры обычно изображаются в виде зависимости оптической плотности D (в англоязычной литературе принято обозначение A – absorbance) от волновых чисел ω :

$$D = \lg \left(\frac{I_0}{I} \right).$$

Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера оптическая плотность пропорциональна концентрации поглощающего вещества:

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

где ε – коэффициент экстинкции ($\text{л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$), C – концентрация (моль/л), l (см) – толщина поглощающего слоя.

ИК спектр двухатомной молекулы в области основных тонов содержит одну широкую полосу, состоящую из двух ветвей (P- и R-ветви), обусловленную колебательным переходом с уровня $\nu = 0$ на уровень $\nu = 1$ (рис. 8.5). Каждая ветвь состоит из большого числа узких линий, образующих вращательную структуру. Каждая линия в пределах этой полосы соответствует переходу из начального колебательно-вращательного состояния в конечное колебательно-вращательное состояние. При этом в соответствии с правилами отбора вращательное квантовое число J при переходе изменяется на единицу (увеличивается или уменьшается) $\Delta J = \pm 1$.

Последнее кажется удивительным, поскольку закон сохранения момента импульса является столь же строгим, как и законы сохранения энергии и импульса. Между тем при переходе $\Delta J = \pm 1$ состояние вращения молекулы изменяется. Правда, в начальном состоянии в системе был ещё фотон, а в конечном состоянии его не стало. Остаётся предположить, что избыточный момент импульса «прилетел» с фотоном, т. е. фотон обладает собственным моментом импульса, и это предположение оказывается справедливым. Фотон действительно может находиться в двух спиновых состояниях с проекцией спина на направление движения ± 1 . (Этому свойству в классической электродинамике соответствует круговая правая и левая поляризация электромагнитной волны.) После поглощения фотона двухатомной молекулой момент количества движения

передаётся ей. Поэтому если она покоилась, то после поглощения фотона – должна начать вращаться. Таким образом, предстоящий опыт докажет наличие спина у фотона.

Если молекула имеет нечётное число электронов (NO), правила отбора изменяются. В этом случае возможны переходы, для которых $\Delta J = -1, 0, +1$. Это согласуется с тем, что спин электрона равен $\frac{1}{2}$. В колебательно-вращательном спектре NO между P- и R-ветвями имеется интенсивная линия, называемая Q-ветвью.

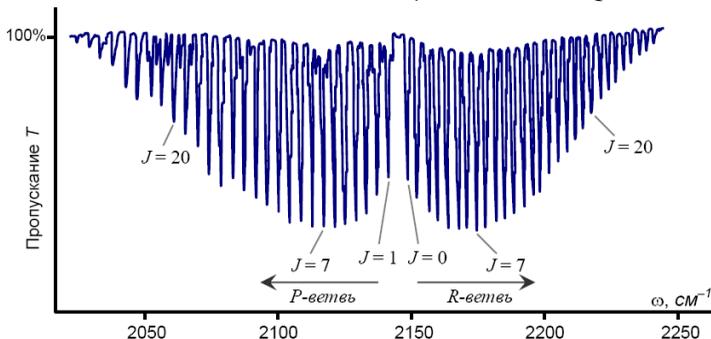


Рис. 8.5. Колебательно-вращательный спектр молекулы CO

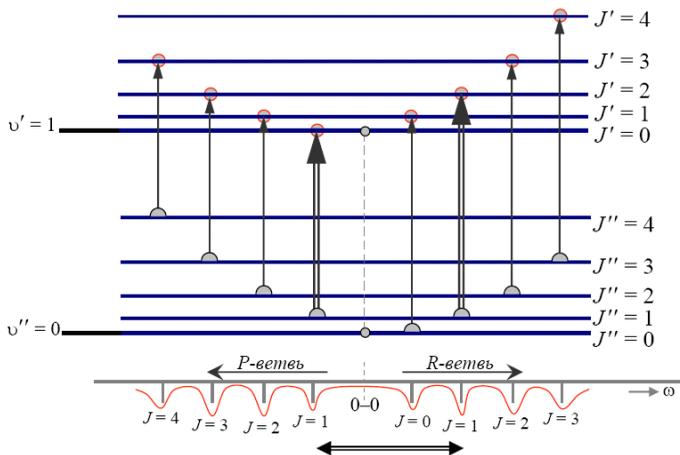


Рис. 8.6. Система уровней и колебательно-вращательные переходы. Стрелки, выделенные двойными линиями, иллюстрируют расчёт комбинационных разностей

В соответствии с правилом отбора ($\Delta J = \pm 1$) между вращательными состояниями разных колебательных уровней осуществляются две серии переходов, одну из них обозначают R-ветвью ($\Delta J = +1$), другую – P-ветвью ($\Delta J = -1$). R-ветвь ($\Delta J = +1$) всегда расположена со стороны бóльших частот, первая наблюдаемая линия соответствует исходному состоянию $J = 0$. P-ветвь ($\Delta J = -1$) расположена со стороны меньших частот, первая наблюдаемая линия соответствует исходному состоянию $J = 1$. Классификация идёт по квантовому числу исходного состояния.

Между R- и P-ветвями находится промежуток (Q-ветвь), который соответствует чисто колебательному переходу $\Delta J = 0$, запрещённому правилами отбора для двухатомных молекул, имеющих чётное число электронов. На рис. 8.6 показано, какие колебательно-вращательные переходы приводят к появлению пиков в R- и P-ветвях.

Поскольку нас интересует область, соответствующая переходу с нулевого колебательного уровня ($\nu = 0$) на первый ($\nu = 1$), для расчёта колебательно-вращательной энергии молекулы целесообразно использовать приближение гармонического осциллятора (8.1) и колеблющегося ротора (8.2):

$$\varepsilon_{\nu,J}(cm^{-1}) = \frac{E_{кол} + E_{вр}}{hc} = [\omega_0 \nu + 1/2] + [B_\nu J(J+1)],$$

где ω_0 – частота колебательного перехода с уровня $\nu = 0$ на уровень $\nu = 1$.

В этом приближении колебательно-вращательная энергия молекулы при разных значениях J для первого ($\nu = 1$) и нулевого ($\nu = 0$) колебательных уровней равна соответственно:

$$\varepsilon_{\nu=1,J}(cm^{-1}) = \frac{E_{кол} + E_{вр}}{hc} = [\omega_0 \cdot 1 + 1/2] + [B_1 J(J+1)], \quad (8.3)$$

$$\varepsilon_{\nu=0,J}(cm^{-1}) = [\omega_0 \cdot 1/2] + [B_0 J(J+1)].$$

Отсюда можно вычислить положение линий в R- и P-ветвях. Учтём, что вращательные квантовые числа, относящиеся к исходному уровню, принято обозначать символом J'' , к конечному – J' .

Положение линий в R-ветви, для которой $J' = J'' + 1$:

$$\begin{aligned}\varepsilon_R(\text{см}^{-1}) &= \omega_0 + B_1 J' J' + 1 - B_0 J'' J'' + 1 = \\ &= \omega_0 + 2B_1 + 3B_1 - B_0 J'' + B_1 - B_0 J''^2.\end{aligned}\quad (8.4)$$

Положение линий в R-ветви, для которой $J' = J'' - 1$, вычисляется аналогично:

$$\begin{aligned}\varepsilon_P(\text{см}^{-1}) &= \omega_0 + B_1 J' J' + 1 - B_0 J'' J'' + 1 = \\ &= \omega_0 - B_1 + B_0 J'' + B_1 - B_0 J''^2.\end{aligned}\quad (8.5)$$

Вследствие колебательно-вращательного взаимодействия (см. разд. 8.1.3.) всегда выполняется соотношение $B_1 < B_0$ и разность этих величин имеет отрицательное значение $B_1 - B_0 = -\alpha_e$. Следовательно, с ростом J линии вращательной структуры в R-ветви постепенно сходятся, а в P-ветви расходятся (см. рис. 8.5). Для первых нескольких значений J можно пренебречь взаимодействием колебаний с вращением и принять $B_1 \approx B_0 = B$, тогда имеем:

$$\begin{aligned}\varepsilon_R &= \omega_0 + 2B + 2BJ'', \\ \varepsilon_P &= \omega_0 - 2BJ''.\end{aligned}$$

В этом приближении расстояние между соседними линиями вращательной структуры равно $2B$, как и в чисто вращательных спектрах.

Для определения вращательных постоянных $B_{v=1}$ и $B_{v=0}$ из колебательно-вращательных спектров пользуются методом комбинационных разностей $\Delta_2 F(J)$, которые рассчитываются по формулам:

$$\begin{aligned}\Delta_2 F' J &= \varepsilon_R J - \varepsilon_P J, \\ \Delta_2 F'' J &= \varepsilon_R J - 1 - \varepsilon_P J + 1,\end{aligned}$$

где $\varepsilon_R J$ обозначает положение линий (в см^{-1}) с вращательным числом J в R-ветви, а $\varepsilon_P J$ — положение линий в P-ветви. Как можно видеть из рис. 8.6, комбинационные разности $\Delta_2 F'$ и $\Delta_2 F''$ — это расстояние между линиями в P- и R-ветвях, которые относятся к одному и тому же конечному ($\Delta_2 F'$) или начальному ($\Delta_2 F''$) состоянию. На рис. 8.6 это расстояние, измеряемое в см^{-1} , показано горизонтальной стрелкой. Выделены два перехода, относящихся к P- и R-ветвям, для которых начальным состоянием является $J = 1$.

Из формул (8.4) и (8.5) можно получить следующие выражения, связывающие $\Delta_2 F$ и вращательную постоянную в приближении колеблющегося ротатора:

$$\Delta_2 F' J = 4B_1 \left(J + \frac{1}{2} \right), \quad \Delta_2 F'' J = 4B_0 \left(J + \frac{1}{2} \right). \quad (8.6)$$

Таким образом, $\Delta_2 F(J)$ линейно зависит от $(J + 1/2)$. Рассчитав из колебательно-вращательного спектра несколько значений $\Delta_2 F'$ или $\Delta_2 F''$, легко определить вращательную постоянную $B_{v=1}$ или $B_{v=0}$.

Дополнительное уточнение можно получить, привлекая модель нежёсткого ротатора. В этом случае вместо (8.6) имеем:

$$\frac{\Delta_2 F J}{J + 1/2} = 4B_v - 8D_v J + 1/2^2, \quad (8.7)$$

что эквивалентно линейному уравнению $y = a + bx$, в котором $a = 4B_v$, $b = -8D_v$, $x = J + 1/2^2$. Таким образом, из отсекаемого отрезка a определяется вращательная постоянная B_v , а из наклона аппроксимирующей прямой b – постоянная центробежного растяжения D_v . Соотношение (8.7) следует использовать при обработке спектров HCl. В случае CO оно не даёт заметной разницы с результатом, полученным по соотношению (8.6). В случае NO обработка данных по уравнению (8.6) даёт правильное значение B , а уравнение (8.7) неприменимо. Причина поясняется в описании лабораторной работы ИК-1.

8.2. Методики регистрации ИК-спектров

В настоящее время для регистрации ИК-спектров используются преимущественно спектрометры с Фурье-преобразованием. Тем не менее, можно встретить и спектрометры с непрерывной развёрткой.

8.2.1. ИК-спектрометры с непрерывной развёрткой

Понятие «непрерывная развёртка» в данном случае означает, что при записи спектра непрерывно сканируется требуемый диапазон длин волн. В исследуемом веществе по очереди возбуждаются различные молекулярные колебания. Связанное с этим поглощение ИК-излучения регистрируется.

«Классические» спектрометры для ИК-, видимой и УФ-областей спектра строятся по сходным схемам. Одной из главных частей

спектрометра с непрерывной развёрткой является монохроматор – устройство, способное выделить свет с желаемой длиной волны от источника с широким спектром излучения. Монохроматоры могут быть призмными (рис. 8.7, *а*) или дифракционными (рис. 8.7, *б*) в зависимости от того, используется ли в качестве диспергирующего элемента призма или дифракционная решётка. Свет от источника излучения проходит через образец, затем фокусируется на входную щель монохроматора. Выходная щель выделяет монохроматический пучок с определённой длиной волны, который далее направляется на детектор. В ходе регистрации спектра призма или дифракционная решётка поворачивается и происходит сканирование выбранного спектрального диапазона.

Линзы и призмы из стекла непригодны для ИК-спектрометров. Подходящим материалом для оптических элементов служат галогениды щелочных и щелочноземельных металлов (LiF , CaF_2 , NaCl , KBr , CsI). Их высокая гигроскопичность представляет серьёзную проблему. Необходимо строго следить за влажностью воздуха внутри ИК-спектрометра, в противном случае дорогостоящая оптика может быстро испортиться. По этой причине более удобны монохроматоры на основе дифракционных решёток.

Время регистрации одного спектра составляет от нескольких минут до десятков минут и определяется скоростью поворота призмы или дифракционной решётки в монохроматоре, которая не может быть слишком большой, в противном случае невозможно получить достаточно высокое спектральное разрешение.

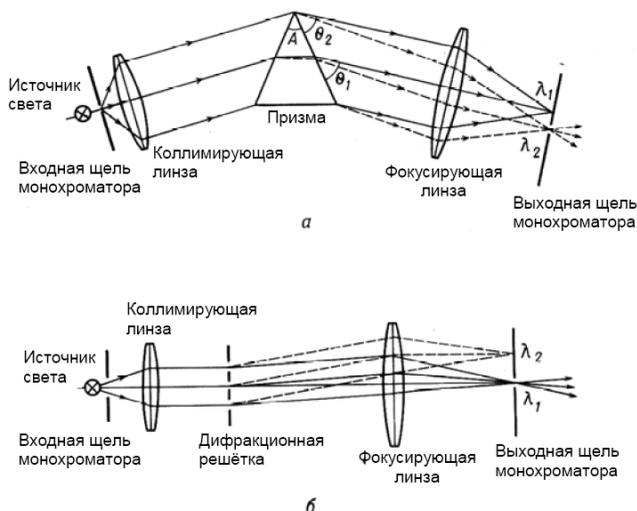


Рис. 8.7. Устройство монохроматора: призмного (а) и дифракционного (б)

8.2.2. ИК-Фурье-спектрометры

Одним из главных недостатков классических ИК-спектрометров с непрерывной развёрткой является значительное время, затрачиваемое на регистрацию одного спектра. Малая эффективность такого метода становится ясной, если мы представим себе спектр, состоящий из нескольких узких линий. Чтобы найти эти линии, необходимо последовательно пройти весь диапазон длин волн, причём большую часть времени прибор не записывает ничего, кроме шума. ИК-Фурье-спектрометр способен за доли секунды зарегистрировать всю интересующую информацию в виде некоторого осциллирующего во времени сигнала. Далее при помощи математической процедуры, называемой *Фурье-преобразованием*, вычисляется ИК-спектр [3]. В состав ИК-Фурье-спектрометра не входит монохроматор, но обязательно входит интерферометр.

8.2.3. Принцип работы ИК-Фурье-спектрометра

С физическим явление, называемым интерференцией, знаком каждый, кто видел радужные пятна на луже, куда попали капли бензина. Пятна возникают из-за сложения двух лучей света: луча,

отражённого от поверхности плёнки бензина, и луча, отражённого от границы раздела бензин/вода. Лужа, покрытая тонкой плёнкой бензина, это простейший интерферометр.

Теперь обратимся к вопросу, как же работает Фурье-спектрометр. Оказывается, что интерферометр, который является неизменным элементом его конструкции, действительно необходим для создания реально работающего прибора, но теоретически можно было бы обойтись и без него. Схема такого умозрительного спектрометра очень проста и состоит всего из трёх элементов: источника излучения, кюветы с анализируемым веществом и приёмника излучения, а также нескольких линз или зеркал и компьютера.

Рассмотрим простейший случай, когда на детектор падает когерентное монохроматическое излучение. Из опыта известно, что в такой ситуации детектор будет регистрировать постоянный сигнал. Между тем напряжённость поля в точке, где находится детектор, изменяется во времени по синусоиде. Представим себе гипотетический детектор, который успевает зарегистрировать этот синусоидальный сигнал, оцифровать его и передать на компьютер или запомнить. Поскольку период синусоиды, соответствующий ИК-излучению, лежит в фемтосекундной области (около 10^{-14} с), то реально это вряд ли получится. Но, во-первых, сейчас нам важен принцип. Во-вторых, всё получится, если частота синусоиды не будет так велика. Например, в импульсной ЯМР-Фурье-спектроскопии характерная частота сигнала спада свободной индукции, которую нужно зарегистрировать, не превышает одного мегагерца и быстродействия детекторов хватает для записи.

Если детектор всё-таки сумел записать зависимость интенсивности излучения от времени (синусоиду), то, выполняя преобразование Фурье, мы получим зависимость интенсивности излучения от частоты (рис. 8.8). В данном случае Фурье-образом будет дельта-функция, а для синусоиды конечной длины – узкая линия. Это и есть спектр, который мы хотели зарегистрировать. Заметьте, что монохроматор не понадобился.

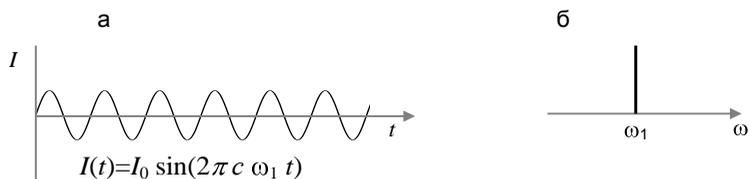


Рис. 8.8. Синусоидальная волна с частотой ω_1 (а) и соответствующий Фурье-образ (дельта-функция) (б)

Пусть теперь на детектор падает излучение, содержащее набор частот, например двух или трёх. Зависимость интенсивности от времени легко получить, если сложить в графическом редакторе несколько синусоид с различной частотой. Получившаяся картинка (рис. 8.9, б) – это сигнал, регистрируемый детектором и передаваемый в компьютер для выполнения преобразования Фурье. Результатом последнего будет спектр, показанный на рис. 8.9, в.

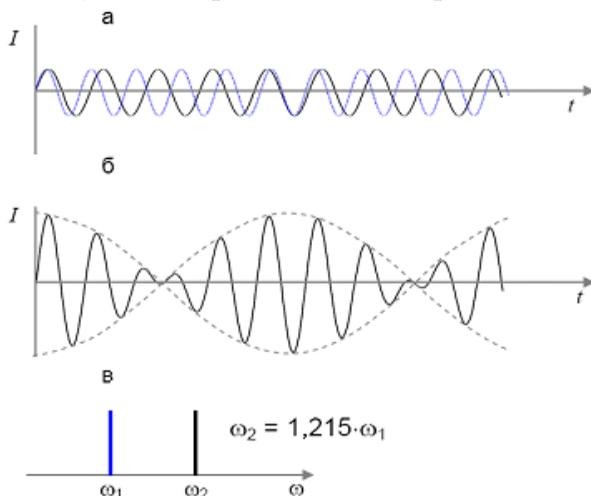


Рис. 8.9. Две синусоидальные волны с разными частотами (а), сигнал на детекторе (сумма этих синусоид) (б) и спектр излучения (Фурье-образ) (в)

Увеличивая набор частот, можно описать с заданной точностью любой ИК-спектр, поэтому в принципе задача построения спектрофотометра без монохроматора может быть решена, только нужно разобраться с проблемой быстродействия детектора.

Блестящая идея, позволившая построить ИК-Фурье-спектрометр, состояла в том, чтобы искусственно создать зависящий от времени сигнал, повторяющий временной ход интенсивности ИК-излучения, но лежащий совершенно в иной области времени: не в фемтосекундной, а в микро- или миллисекундной. Устройством, выполняющим эту операцию, как раз и служит интерферометр Майкельсона. Для того, чтобы понять суть дела, достаточно опять рассмотреть два примера: монохроматическое излучение (спектр содержит одну частоту) и излучение, спектр которого содержит две частоты.

Пусть в таком воображаемом спектрометре, в котором по-прежнему нет монохроматора, между источником излучения и кюветой с образцом установлен интерферометр (рис. 8.10). Лужа с пятном бензина подошла бы тоже, но интерферометр Майкельсона гораздо лучше. Исходный монохроматический поток излучения делится пополам на полупрозрачном зеркале 3 на два перпендикулярных друг другу луча, которые отражаются от зеркал 1 и 2. Зеркало 1 закреплено жёстко, зеркало 2 может перемещаться. Отражённые лучи снова попадают на полупрозрачное зеркало, затем часть света возвращается назад к источнику, а часть направляется к кюветному отделению 5 и далее к детектору 6. Для наглядности представим себе, что спектрофотометр работает в видимой области, кювета с образцом отсутствует, а детектор – это белый экран, на который мы смотрим.

Если оба зеркала неподвижны, то установка интерферометра ничего не даёт. Единственное отличие будет в том, что только при определённом положении подвижного зеркала весь свет будет проходить через интерферометр к детектору, и мы будем видеть на экране светлое пятно. При других положениях подвижного зеркала мы будем видеть на экране серое или тёмное поле. В последнем случае свет не проходит через интерферометр, а полностью возвращается к источнику. Изменение засветки экрана: светлое–серое–тёмное–серое–светлое – происходит при перемещении подвижного зеркала на расстояние половины длины волны монохроматического излучения, когда разность хода между лучами меняется на одну длину волны.

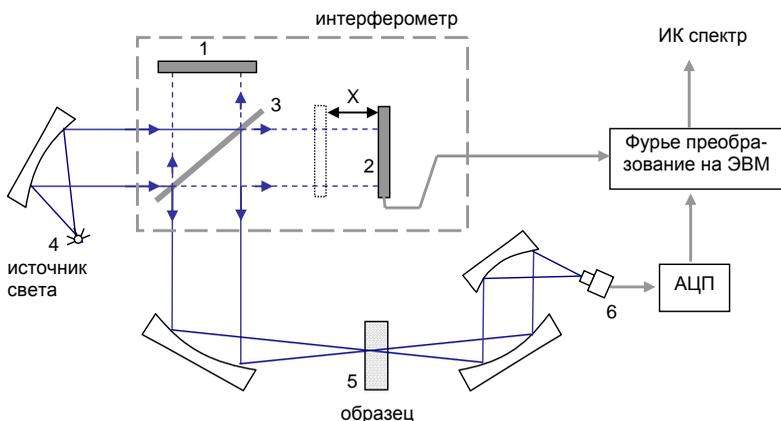


Рис. 8.10. Принципиальная схема ИК-Фурье-спектрометра

При перемещении подвижного зеркала с постоянной скоростью будут наблюдаться две замечательные вещи.

Во-первых, легко вычислить, что частота, с которой меняется засветка экрана, равна отношению скорости движения зеркала к длине волны λ монохроматического излучения. Если скорость движения зеркала равна 0,1 см/с, а $\lambda = 10^{-5}$ см, то частота изменения освещённости экрана будет всего 10^4 Гц. Зарегистрировать и оцифровать такой или даже более быстрый сигнал вполне возможно.

Во-вторых, частота изменения освещённости экрана, а в реальности – детектора, прямо пропорциональна частоте падающего ИК-излучения. Поэтому после Фурье-преобразования получится спектр в виде привычной зависимости интенсивность–частота. Если излучение на входе в интерферометр содержит две частоты или несколько частот, то на выходе из интерферометра при движении подвижного зеркала с постоянной скоростью возникнет сигнал интенсивность–время, являющийся суммой двух или нескольких периодических синусоидальных сигналов. После Фурье-преобразования получится спектр, состоящий из двух или нескольких узких линий. Если падающий свет содержит набор большего

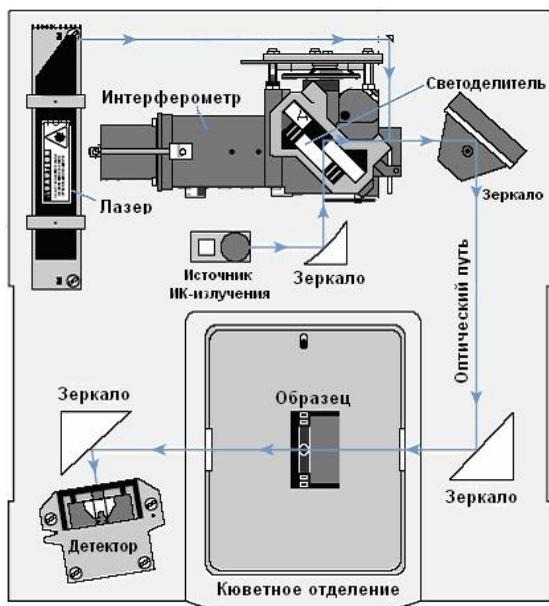


Рис. 8.11. Реальная схема ИК-Фурье-спектрометра

количества частот или если его спектр является непрерывным – принципиально ничего не меняется.

При проведении измерений спектр записывают два раза: сначала записывают базовую линию с пустым кюветным отделением, затем помещают исследуемый образец в кюветное отделение и вновь записывают спектр. Спектр поглощения образца получается вычитанием первой записи из второй.

Принципиальная схема ИК-спектрометра показана на рис. 8.10, а стандартная компоновка основных элементов – на рис. 8.11.

8.3. Элементы статистической термодинамики

Статистическая сумма – это одно из важных понятий статистической физики. Она равна общему числу состояний, в которых может находиться система при данной температуре:

$$Q = \sum_i g_i \exp\left[-\frac{E_i}{k_b T}\right], \quad (8.8)$$

где g_i – кратность вырождения i -го состояния.

Вычисление статсуммы существенно облегчается тем обстоятельством, что суммарную энергию, которой обладают молекулы газообразного вещества, можно разделить на поступательную и внутримолекулярную составляющие. Последняя, в свою очередь, может быть представлена как сумма энергии трёх видов движений – вращательного, колебательного и электронного:

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}}.$$

Такое разделение энергии молекулы является хотя и приближённым, но достаточно точным. Разбиение полной энергии молекулы на сумму поступательной, вращательной, колебательной и электронной означает, что статсумма молекулы, рассчитываемая по формуле (8.8), может быть представлена произведением статсумм, соответствующих отдельным типам движения:

$$q = q_{\text{пост}} \cdot q_{\text{вр}} \cdot q_{\text{кол}} \cdot q_{\text{эл}}.$$

Если система состоит из N неразличимых невзаимодействующих частиц, полная статистическая сумма Q определяется соотношением

$$Q = \frac{q^N}{N!},$$

где q – статсумма одной частицы.

8.3.1. Расчёт статсумм

Поступательная статсумма молекулы. Для поступательного движения число доступных состояний очень велико и сумма по состояниям может быть заменена интегралом по фазовому объёму. Для одной молекулы фазовый объём является шестимерным:

$$\begin{aligned} q_{\text{пост}} &= \int \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) d\Gamma = \\ &= \frac{1}{h^3} \int_0^x dx \int_0^y dy \int_0^z dz \int_0^\infty \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) dp_x \int_0^\infty \exp\left(-\frac{p_y^2}{2mk_B T}\right) dp_y \int_0^\infty \exp\left(-\frac{p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_z. \end{aligned}$$

После интегрирования получаем окончательную формулу для расчёта поступательной статсуммы:

$$q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V = \left(\frac{2\pi M}{N_A \cdot h} \cdot \frac{k_B T}{h}\right)^{3/2} \cdot V,$$

где V – объём, в котором находится молекула (м^3); m – масса молекулы (кг); M – молекулярная масса (кг/моль); N_A – число Авогадро; h – постоянная Планка; k_B – постоянная Больцмана; T – температура.

Пример 1. Поступательная статсумма атома водорода (при расчёте принято, что объём V равен объёму одного моля идеального газа при соответствующей температуре):

$T, \text{К}$	298,15	500	1000	1500
$q_{\text{посм}} \cdot 10^{-30}$	0,024	0,087	0,494	1,361

Вращательная статсумма. Молекула называется жёсткой, если её моменты инерции не зависят от энергетического состояния. Во многих случаях предположение о жёсткости молекул оказывается достаточно хорошим приближением.

Для жёстких линейных молекул при достаточно высоких температурах, когда сумму по состояниям можно заменить интегралом по состояниям, выражение для $q_{\text{вр}}$ имеет вид

$$q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma \cdot h^2},$$

где I – момент инерции молекулы ($\text{кг} \cdot \text{м}^2$), σ – число симметрии. Число симметрии равно числу поворотов, которые совмещают молекулу саму с собой. При этом отражения, зеркальные повороты и инверсия не рассматриваются, поворот на 360° учитывается один раз. Для симметричных линейных молекул число $\sigma = 2$ (например, для H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , $\text{HC}\equiv\text{CH}$), для линейных несимметричных молекул число $\sigma = 1$ (например, для HCl , HD , CO).

Используя вращательную постоянную $B = h / (8\pi^2 c I)$ (см. разд. 8.1.3), формулу для вращательной статсуммы линейной молекулы можно переписать следующим образом:

$$q_{\text{вр}} = \frac{k_B T}{\sigma \cdot c \cdot B \cdot h}.$$

Пример 2. Вращательная статсумма молекулы кислорода (принято, что $r = 0,1207$ нм, $I = 19,35 \cdot 10^{-47}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^2$):

$T, \text{К}$	298,15	1000	2000
$q_{\text{вращ.}}$	71,6	240,2	480,4

Для нелинейной молекулы необходимо учесть наличие трёх главных моментов инерции I_1, I_2, I_3 :

$$q_{вр} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot I_1 \cdot I_2 \cdot I_3^{1/2}.$$

Колебательная статсумма. В случае квантового гармонического осциллятора колебательная статсумма определяется как

$$q_{кол} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h\nu n}{k_B T}\right),$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$ – колебательное квантовое число, за начало отсчёта принимается нулевой колебательный уровень.

Видно, что выражение для $q_{кол}$ является убывающей геометрической прогрессией, сумма которой равна

$$1 + X + X^2 + X^3 + \dots = \frac{1}{1 - X}.$$

Поэтому выражение для $q_{кол}$ в приближении гармонического осциллятора имеет вид

$$q_{кол} = \frac{1}{1 - \exp -h\nu/k_B T},$$

где ν – частота колебаний, которая определяется из вращательно-колебательных спектров.

Если в молекуле имеется несколько колебаний, то колебательная статсумма представляет собой произведение колебательных статсумм с учётом вырождения:

$$q_{кол} = \prod_i q_{кол,i}^{n_i},$$

где n_i – вырождение i -го колебания.

Пример 3. Колебательная статсумма молекулы азота (принято, что $\nu = 2358,0 \text{ см}^{-1}$):

$T, \text{ K}$	298,15	1000	2000
$q_{кол}$	1,0000	1,0348	1,2245

8.3.2. Расчёт термодинамических характеристик

Свободная энергия Гельмгольца. Знание полной статсуммы Q даёт возможность рассчитать термодинамические характеристики

системы. Из всех термодинамических потенциалов наиболее просто через статсумму выражается свободная энергия Гельмгольца:

$$F = -k_B T \ln Q.$$

В случае N независимых, не взаимодействующих и одинаковых частиц

$$F = -k_B T \ln \frac{q^N}{N!}.$$

Или с учётом формулы Стирлинга $N! \approx N^N \exp -N$:

$$F = -Nk_B T \ln \frac{q}{N} - Nk_B T.$$

Мультипликативность статистической суммы приводит к аддитивности свободной энергии Гельмгольца, которая является суммой вкладов, соответствующих разным видам движения. Член $Nk_B T$ удобно включить в F_{nocm} .

$$F_{nocm} = -Nk_B T \ln \frac{q_{nocm}}{N} - Nk_B T,$$

$$F_{ep} = -Nk_B T \ln q_{ep},$$

$$F_{кол} = -Nk_B T \ln q_{кол}.$$

Для одного моля вещества $Nk_B = N_A k_B = R$.

Энтропия. Зная энергию Гельмгольца, можно легко рассчитать энтропию, которая также будет аддитивной величиной:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = RT \frac{\partial \ln[q(T)]}{\partial T} + R \ln[q(T)].$$

Для моля вещества, состоящего из линейных молекул, поступательная и вращательная составляющие энтропии S_{nocm} и S_{ep} равны

$$\begin{aligned} S_{nocm} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(RT \ln \frac{q_{nocm}}{N_A} + RT \right) = R \left(\ln \frac{q_{nocm}}{N_A} + \frac{T}{q_{nocm}} \cdot \frac{\partial q_{nocm}}{\partial T} + 1 \right) = \\ &= R \left(\ln \frac{q_{nocm}}{N_A} + \frac{T}{q_{nocm}} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{q_{nocm}}{T} + 1 \right) = R \left(\ln \frac{q_{nocm}}{N_A} + \frac{5}{2} \right), \end{aligned}$$

$$S_{ep} = R \left(\ln q_{ep} + \frac{T}{q_{ep}} \cdot \frac{\partial q_{ep}}{\partial T} \right) = R \ln q_{ep} + 1 .$$

Колебательная составляющая энтропии, соответствующая i -му колебанию, равна

$$S_{кол,i} = -R \left(\ln [1 - \exp -\theta_i/T] - \frac{\theta_i/T}{\exp \theta_i/T - 1} \right),$$

где $\theta_i = \frac{h\nu_i}{k_B}$ – характеристическая колебательная температура.

Полная вращательная энтропия определяется как сумма по всем колебаниям молекулы с учётом вырождения:

$$S_{кол} = \sum_i n_i S_{кол,i},$$

где n_i – вырождение i -го колебания.

Другие термодинамические функции. Зная свободную энергию и энтропию, можно выразить любые термодинамические функции. Например, внутренняя энергия определяется как

$$U = F + TS = -RT \cdot \ln[q(T)] + RT^2 \frac{\partial \ln[q(T)]}{\partial T} + \\ + RT \ln[q(T)] = RT^2 \frac{\partial \ln[q(T)]}{\partial T}.$$

Эту формулу также можно применять к отдельным видам молекулярного движения:

$$U_{пост} = RT^2 \frac{\partial \ln[q(T)]}{\partial T} = \frac{3}{2} RT.$$

Аналогичным образом для вращательного движения при $T \gg \theta_{ep}$ получаем:

$$U_{ep} = RT \quad \text{для линейных молекул,} \\ U_{ep} = \frac{3}{2} RT \quad \text{для нелинейных молекул.}$$

Выражение для $U_{кол}$ оставляем в общем виде:

$$U_{кол} = R \sum_i \frac{\theta_i \exp(-\theta_i/T)}{1 - \exp(-\theta_i/T)}.$$

Аналогичным образом можно получить выражения для энтальпии H и термодинамического потенциала Гиббса G :

$$H_{\text{пост}} = U_{\text{пост}} + pV = \frac{5}{2}RT, \quad H_{\text{вр}} = U_{\text{вр}}, \quad H_{\text{кол}} = U_{\text{кол}},$$

$$G_{\text{пост}} = F_{\text{пост}} + pV = F_{\text{пост}} + RT, \quad G_{\text{вр}} = F_{\text{вр}}, \quad G_{\text{кол}} = F_{\text{кол}}.$$

Теплоёмкость при постоянном объёме определяется так:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 2RT \frac{\partial \ln[q(T)]}{\partial T} + RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial \ln[q(T)]}{\partial T} \right].$$

При температурах вблизи комнатной для линейной молекулы вклады в теплоёмкость от поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы равны

$$C_{\text{пост}} = \frac{3}{2}R, \quad C_{\text{вр}} = R, \quad C_{\text{кол}} = R \sum_i \left(\frac{\theta_i}{T} \right)^2 \frac{\exp(-\theta_i/T)}{1 - \exp(-\theta_i/T)^2}.$$

Таким образом, методы статистической термодинамики позволяют перейти с молекулярного уровня на макроскопический. Получив из молекулярного спектра ряд постоянных (межатомные расстояния, моменты инерции, частоту колебаний и др.), относящихся к молекуле, можно вычислить любые термодинамические функции, относящиеся уже к большому количеству молекул, т. е. к веществу. Во всяком случае, это удаётся сделать, если вещество представляет собой газ при небольшом давлении.

8.4. Лабораторные работы

8.4.1. Работа ИК-1. Определение энтропии двухатомных молекул по данным ИК-спектроскопии

Цель лабораторной работы расчёт энтропии и других термодинамических функций исследуемого газа.

Необходимое оборудование и материалы

- ИК-Фурье-спектрометр или «классический» ИК-спектрометр;
- кювета с длиной оптического пути 100 мм;
- вакуумная установка;
- исследуемые газы: CO, NO, CO₂, HCl, HCN, CH₄.

Порядок выполнения лабораторной работы

1. Ознакомиться с устройством и работой ИК-Фурье-спектрометра.

2. Ознакомиться с устройством вакуумной установки для заполнения газовой кюветы спектрометра исследуемым веществом (рис. 8.13).

Внимание! Работа с вакуумной установкой разрешена только под непосредственным контролем лаборанта или преподавателя!

3. При участии лаборанта или преподавателя откачать кювету до остаточного давления ≤ 1 торр и наполнить её исследуемым газом (CO, NO, HCl, CH₄ или др. – по выбору преподавателя). Давление газа подобрать так, чтобы регистрируемая оптическая плотность была в пределах 0,5–1 и линии были разрешены (необходимое давление ≈ 100 торр при длине кюветы 100 мм).

4. Записать ИК-спектр поглощения в широкой области волновых чисел.

5. Выделить из спектра, записанного в широком диапазоне, область, где находится полоса поглощения исследуемого газа. Отметить максимумы линий вращательной структуры, как написано в инструкции по работе с прибором.

6. Обработать полученный спектр методом комбинационных разностей (см. разд. 8.1.4). Для этого отметить на спектре направление R- и P-ветвей, указать к каким вращательным числам J относятся наблюдаемые пики на R- и P-ветвях. Вычислить комбинационные разности $\Delta_2 F'$ и $\Delta_2 F''$. Определить вращательные

постоянные $V_{\nu=1}$ и $V_{\nu=0}$, используя уравнения (8.6) и (8.7). Построить соответствующий график (графики).

7. Определить момент инерции молекул исследуемого газа. Сравнить со справочными данными.

8. Рассчитать энтропию и теплоёмкость исследуемого газа.

Особенности проведения опытов с различными газами

Оксид углерода CO. При регистрации спектров CO и обработке данных по уравнениям (8.6) и (8.7) затруднений не возникает.

Хлористый водород HCl. При определении вращательной постоянной рекомендуется использовать уравнение (8.7), которое в этом случае даёт более точный результат. Кроме этого, следует учитывать, что наблюдаемый ИК-спектр является наложением спектров H^{35}Cl и H^{37}Cl .

Оксид азота NO. Колебательно-вращательный спектр NO отличается от спектра CO несколькими особенностями, все они являются следствием наличия у монооксида азота неспаренного электрона:

- в спектре присутствует Q-ветвь;
- линии спектра расщепляются (Λ -удвоение);
- расстояние между Q-ветвью и первыми линиями P- и R-ветвей равно не $2B$, как можно было ожидать, а $3B$.

Появление Q-ветви в спектре NO обсуждено выше. Простое объяснение, почему она перестаёт быть запрещённой, состоит в том, что при $0-0$ -переходе сохранение суммарного момента импульса становится возможным, если при поглощении фотона одновременно происходит переориентация спина неспаренного электрона.

Кроме этого, при расчёте энтропии молекулы NO следует учитывать, что её основное электронное состояние ${}^2\Pi_{1/2}$ расположено близко к первому возбуждённому состоянию ${}^2\Pi_{3/2}$. При комнатной температуре можно считать, что основное состояние ${}^2\Pi$ вырождено четырёхкратно, и это даёт соответствующий вклад в энтропию.

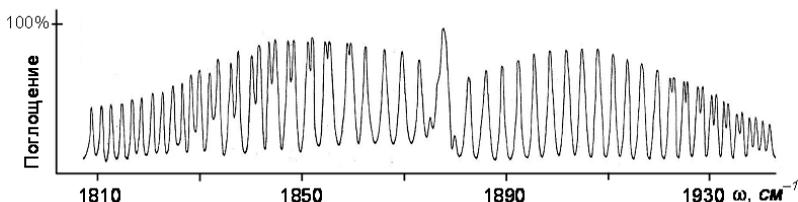


Рис. 8.12. Колебательно-вращательный спектр молекулы NO

Особенности колебательно-вращательного спектра NO, связанные с её электронным строением, более детально рассмотрены в прил. 8.1.

Расчёт энтропии линейных многоатомных молекул (CO₂, HCCN) и молекул типа шарового волчка (CH₄).

Во всех случаях имеются осложняющие обстоятельства, поэтому нужно консультироваться у преподавателя.

Отчёт о работе должен содержать:

- название вещества, с которым работали;
 - график, по которому определяли вращательную постоянную и её значение;
 - расчёт поступательной, вращательной и колебательной статсумм, представленный в виде, допускающем возможность проверки;
 - расчёт соответствующих вкладов в энтропию;
 - значение стандартной энтальпии S° исследуемого газа;
 - сравнение полученного значения со справочными данными.
- Если имеется расхождение – объяснение причины.

8.4.2. Работа ИК-2. Определение константы равновесия реакции $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$

При комнатной температуре диоксид азота в газовой фазе существует в виде мономерных молекул NO₂ только при давлениях не выше нескольких торр. При более высоком давлении становится заметной его димеризация, появляются новые полосы поглощения в ИК-спектре диоксида азота при увеличении давления. Константа равновесия димеризации K_p равна

$$K_p = \frac{P_2 P^0}{P_1^2} \quad \text{или} \quad \frac{K_p}{P^0} = \frac{D_2/\varepsilon_2}{D_1/\varepsilon_1} \cdot \frac{1}{P_1}, \quad (8.9)$$

$$P = P_1 + P_2, \quad (8.10)$$

где P_1 и P_2 – парциальные давления мономера и димера, D_i и ε_i – их оптические плотности, P^0 – давление в стандартном состоянии, P – суммарное давление равновесного состава смеси мономера и димера, измеренное при напуске смеси в кювету. Если давление выражено в бар, то $P^0 = 1$. Выразим давления мономера и димера через K_p и суммарное давление P .

Чтобы исключить P_1 из уравнения (8.9), можно использовать условие (8.10), переписанное в виде

$$\frac{1}{P_1} = \frac{1}{P} \left(1 + \frac{P_2}{P_1} \right).$$

В результате можно получить следующую анаморфозу для нахождения константы равновесия:

$$\frac{P}{d} = \frac{f}{K_p} 1 + fd, \quad (8.11)$$

где $d = D_2/D_1$, $f = \varepsilon_1/\varepsilon_2$.

Целью работы является определение константы равновесия реакции $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ по экспериментальным данным и расчёт константы равновесия реакции по справочным данным.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- ИК-Фурье-спектрометр;
- инструкция по работе со спектрометром;
- кювета с длиной оптического пути 10 мм;
- вакуумная установка;
- диоксид азота.

Порядок выполнения работы

Работу выполняют на ИК-Фурье-спектрометре с использованием кюветы толщиной 1 см с солевыми окнами. Перед началом работы необходимо ознакомиться с устройством вакуумной установки и с инструкцией, в которой изложен порядок работы со спектрометром. Начинать работу разрешается только под непосредственным руководством лаборанта или преподавателя. Включение и выключе-

чение спектрометра и вакуумной установки производится лаборантом.

Димеризацию NO_2 изучают, исследуя зависимость полос поглощения мономера и димера от суммарного давления диоксида азота.

Работа состоит из следующих операций:

- 1) заполнение кюветы диоксидом азота (6–7 значений давления);
- 2) регистрация ИК-спектров;
- 3) определение зависимости оптической плотности мономера и димера от общего давления диоксида азота на рекомендованных длинах волн;
- 4) построение анаморфозы и определение константы равновесия;
- 5) расчёт константы равновесия по справочным данным;
- 6) оформление отчёта о лабораторной работе.

Заполнение кюветы диоксидом азота

1. Схема установки приведена на рис. 8.13. При выполнении данной операции используется ртутный манометр на вакуумной установке. Исходное положение кранов: № 1 – открыт, № 2 – закрыт.

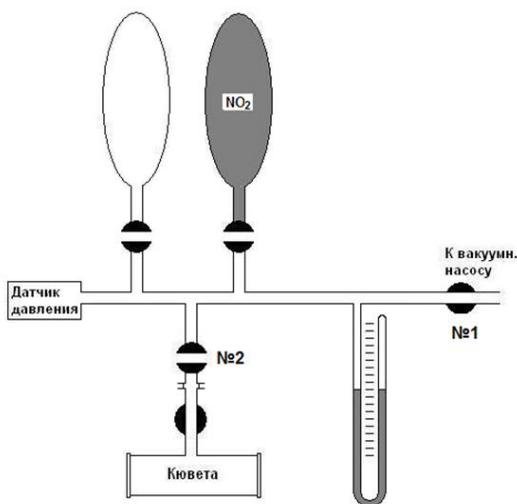


Рис. 8.13. Схема вакуумной установки

2. При помощи переходника подсоединить кювету к вакуумной установке через кран № 2 и откачать до давления $5 \cdot 10^{-2}$ торр.

Закрывать кран № 1 (повернуть на 90°). Напустить в кювету диоксид азота до выбранного давления. Начать рекомендуется с записи спектра пустой кюветы, затем напустить диоксид азота до давления 200 торр. Всего снять 6–7 точек в диапазоне 20–200 торр.

3. Закрывать краны на кювете и баллоне с NO_2 на вакуумной установке, NO_2 из установки выморозить жидким азотом в отросток баллона, указанного лаборантом. Закрывать кран на баллоне, в который вымораживали NO_2 , откачать установку, закрыть кран № 2.

4. Отсоединить кювету от вакуумной установки, напустить в кювету воздух до 1 атм., поворачивая кювету вокруг оси, перемешать воздух с NO_2 . Воздух напускается, чтобы обеспечить постоянство общего давления, которое влияет на ширину линий вращательной структуры и, как следствие, на наблюдаемую экстинкцию полос поглощения. Если есть возможность, желательно использовать для этой цели не воздух, а инертный газ (азот или аргон).

Регистрация и первоначальная обработка спектра

Записать спектр в диапазоне $400\text{--}2000\text{ см}^{-1}$. Выделить участок $1530\text{--}1780\text{ см}^{-1}$.

Определить значение оптической плотности в полосах поглощения мономера NO_2 (1620 см^{-1}) и димера (1732 см^{-1}). Повторить это же при другом значении давления. Данные занести в таблицу.

Рассчитать константу равновесия K_p и отношение коэффициентов экстинкции мономера и димера f , используя таблицу с экспериментальными данными и уравнение (8.11).

Отчёт о работе должен содержать:

- исходные экспериментальные данные;
- расчёт константы равновесия K_p по справочным данным при 298 К;
- графики зависимости P_1 и P_2 от общего давления P , построенные с использованием рассчитанной константы K_p ;
- график для определения экспериментального значения K_p в координатах уравнения (8.11) и её значение.

Контрольные вопросы

1. Почему наблюдаемый ИК-спектр двухатомной молекулы содержит много линий, хотя у двухатомной молекулы всего одна колебательная степень свободы?

2. Объясните наблюдаемый вид спектра. Выберите одну из линий в спектре и объясните, какому переходу она соответствует. Укажите исходный и конечный уровни энергии.

3. Почему в спектре CO отсутствует Q-ветвь (0–0-переход), а в спектре монооксида азота Q-ветвь наблюдается?

4. Газообразные CO и CO₂ имеют поглощение в ИК-области, а O₂ – нет. Почему?

5. Что такое статистическая сумма? Почему поступательная статсумма зависит от объёма?

6. К чему относятся рассчитанные вами статсуммы: к молекуле или к молю?

7. Рассчитанные вами термодинамические функции относятся к молекуле или к молю?

8. Принцип работы ИК-Фурье-спектрометра. Порядок работы.

9. Устройство вакуумной установки.

10. (К работе ИК-2.) При каком общем давлении диоксида азота концентрации мономера и димера становятся равными?

Библиографический список к работам ИК-1 и ИК-2

1. *Бенуэлл К.* Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.

2. *Мальцев А. А.* Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МГУ, 1980.

3. *Брейсуэлл Р. Н.* Преобразование Фурье // В мире науки (Scientific American, издание на русском языке). 1989. № 8. С. 48.

Приложение 8.1

Особенности ИК-спектра оксида азота

Молекула NO в основном электронном состоянии имеет отличную от нуля $\pm A$ проекцию полного орбитального момента электронов на ось молекулы ($A=1$ для NO), а также обладает отличным от нуля полным электронным спиновым моментом $S=1/2$. Для таких величин S и A общепринятым обозначением для молекулярного электронного термина ^{2S+1}A является $^2\Pi$. Вырождение термина $^2\Pi$ равно четырём. Это вырождение частично снимается, если учесть, что при $A \neq 0$ орбитальное движение электронов создает магнитное поле в направлении оси молекулы, которое

вызывает прецессию спина S вокруг оси молекулы с сохранением компоненты спина $M_S = \Sigma$ вдоль этой оси. В результате спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению $2(2S+1)$ -кратно вырожденного термина $^{2S+1}\Lambda$ на двукратно вырожденные по проекции $\pm \Lambda + \Sigma$ полного углового момента электронов подуровни $^{2S+1}A_\Omega$, являющиеся аналогами атомных мультиплетов $^{2S+1}L_J$ в приближении LS -связи. Схема сложения моментов представлена на рис. 8.14.

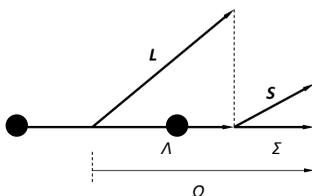


Рис. 8.14. Векторная диаграмма сложения моментов для не вращающейся молекулы

Если спин-орбитальное взаимодействие A много больше, чем вращательная постоянная молекулы B , а вращательное число J невелико, то поправка к энергии мультиплетного термина за счёт спин-орбитального взаимодействия и вращения молекулы может быть представлена в виде

$$\varepsilon_J \ ^{2S+1}A_\Omega \approx A_\nu \Sigma + B_\nu [J(J+1) + S(S+1) + 2\Lambda\Sigma + \Lambda^2 - 2\Omega^2]. \quad (8.12)$$

Здесь A_ν задаёт величину спин-орбитального взаимодействия, $\Lambda > 0$, $\Omega = \Lambda + \Sigma$, $-S \leq \Sigma \leq S$, а суммарный (за исключением ядерных спинов) момент вращения молекулы J может принимать значения $J = |\Omega|, |\Omega| + 1, |\Omega| + 2 \dots$. В случае молекулы NO в основном электронном состоянии $S = 1/2$, а $\Lambda = 1$, поэтому реализуются состояния $^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2}$. Если теперь учесть диапазон возможных значений J для этих состояний, то формулы (8.12) достаточно для объяснения величины расстояния $3B$ между Q-ветвью и первыми линиями P- и R-ветвей в колебательно-вращательном спектре NO, а также (при учёте того, что $B_1 < B_0$) для

объяснения асимметричного уширения полосы Q-ветви в области низких частот. Изложенный здесь механизм сложения моментов соответствует так называемому типу связи a по Гунду. С другими вариантами связи электронных моментов молекулы с вращательным моментом ядер можно ознакомиться, прочитав главу XI (Двухатомная молекула) из третьего тома курса теоретической физики Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица (Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1989).

Формула (8.12) не объясняет наблюдающегося с ростом J расщепления линий P- и R-ветвей в колебательно-вращательном спектре NO. Это расщепление является особенностью $^{2S+1}\Pi_Q$ состояний (для других Λ -эффект менее значителен) и называется Λ -удвоением. Теоретическая интерпретация эффекта Λ -удвоения для $^{2S+1}\Pi$ -термов зависит от величины спина S . В частности, для применения теории возмущений оказывается удобным использовать положительную $^{2S+1}\Pi_Q^{(+)}$ (не меняющуюся при одновременном изменении знака координат электронов и ядер) и отрицательную $^{2S+1}\Pi_Q^{(-)}$ комбинации волновых функций двукратно вырожденного мультиплета $^{2S+1}\Pi_Q$. Применительно к молекуле NO достаточно сложное теоретическое рассмотрение даёт следующий результат для вращательных поправок к энергии:

$$\varepsilon_J \quad ^2\Pi_{1/2}^{(\pm)} \approx -\frac{A_v}{2} + B_v \left\{ J \quad J+1 + \frac{1}{4} \right\} - \gamma_v \mp (-1)^{j-1/2} \frac{1}{2} p_v + 2q_v \left(J + \frac{1}{2} \right), \quad (8.13)$$

где $J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$;

$$\varepsilon_J \quad ^2\Pi_{3/2}^{(\pm)} \approx +\frac{A_v}{2} + B_v \left\{ J \quad J+1 - \frac{7}{4} \right\}, \quad (8.14)$$

где $J = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \dots$

Для низших колебательных состояний величины A_v, B_v, γ_v, p_v и q_v можно считать равными соответствующим величинам для нулевого колебательного состояния, которые известны из прецизионных экспериментов ($A_0 = 123,147 \text{ см}^{-1}$, $B_0 = 1,6961 \text{ см}^{-1}$, $p_0 = 0,01169 \text{ см}^{-1}$, $q_0 = 0,00009 \text{ см}^{-1}$). Заметим, что при $T = 300 \text{ К}$

величина $k_B T$ равна $431,6 \text{ см}^{-1}$, что заметно больше, чем приведённое выше значение для константы A_0 , которая определяет масштаб расщепления между уровнями ${}^2\Pi_{3/2}$ и ${}^2\Pi_{1/2}$ в молекуле NO.

Согласно формулам (8.13), (8.14) наблюдаемое в эксперименте Λ -удвоение связано с различной энергией уровней ${}^2\Pi_{1/2}^{(+)}$ и ${}^2\Pi_{1/2}^{(-)}$. Формула (8.14) не предсказывает расщепления (Λ -удвоения) для уровней ${}^2\Pi_{3/2}^{(\pm)}$, однако небольшое расщепление все же существует, оно связано с неучтёнными в формуле (8.14) поправками теории возмущений более высокого порядка. Более того, формулы (8.13), (8.14) применимы только при условии $J \ll \frac{|A_v|}{B_v}$. С ростом J происходит всё более увеличивающееся (за счёт B_v , γ_v и q_v) смешивание состояний ${}^2\Pi_{1/2}^{(+)}$ и ${}^2\Pi_{3/2}^{(+)}$, а также состояний ${}^2\Pi_{1/2}^{(-)}$ и ${}^2\Pi_{3/2}^{(-)}$. Кроме того, ко всем этим состояниям начинают примешиваться функции возбуждённых электронных состояний, главным образом Σ -типа. Это соответствует постепенному переходу от связи типа a к связи типа b по Гунду.

Приложение 8.2

Свойства двухатомных молекул

Молекула	$\omega_e, \text{ см}^{-1}$	$\omega_e x_e, \text{ см}^{-1}$	$r_e, \text{ \AA}$	$I \cdot 10^{47}, \text{ кг м}^2$	$B_e, \text{ см}^{-1}$
H ₂	4396,554	117,973	0,741	0,46	60,87
O ₂	1579,78	11,699	1,207	19,35	1,447
CO	2169,812	13,289	1,128	14,5	1,93
H ³⁵ Cl	2990,95	52,819	1,275	2,64	10,606
NO	1904,40	14,187	1,151	16,42	1,705

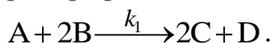
Примечание: ω_e – волновое число собственных колебаний, $\omega_e x_e$ – коэффициент ангармоничности, r_e – равновесное межъядерное расстояние, I – момент инерции, B_e – вращательная постоянная.

ЧАСТЬ II. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Основные понятия и соотношения химической кинетики

Кинетическое уравнение – это зависимость скорости химической реакции от концентраций компонентов реакционной смеси. Рассмотрим последовательность действий при написании кинетического уравнения простой реакции, т. е. реакции, протекающей в одну стадию.

Возьмём в качестве примера реакцию



Кинетическое уравнение для вещества В выглядит так:

$$\frac{d[B]}{dt} = -2k_1[A][B]^2,$$

и пишется по следующему алгоритму.

В левой части равенства записывают производную от концентрации В по времени.

В правой части равенства последовательно записывают:

- минус – потому что вещество В расходуется;
- цифру 2 – потому что в одном акте превращения расходуются две молекулы вещества В;
- константу скорости реакции;
- произведение концентраций всех частиц, которые взаимодействуют при протекании рассматриваемой реакции.

Кинетические уравнения для веществ А, С и D записываются аналогично:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B]^2,$$

$$\frac{d[C]}{dt} = +2k_1[A][B]^2,$$

$$\frac{d[D]}{dt} = +k_1[A][B]^2.$$

Если вещество участвует в нескольких стадиях сложной реакции, то правая часть кинетического уравнения состоит из нескольких слагаемых.

Скорость реакции W – это количество актов химического превращения в единицу времени в единице объёма:

$$W = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt}.$$

Если $V = const$, то $W = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dC_i}{dt}$, где V – объём системы, ν_i , n_i и C_i

– стехиометрический коэффициент, число молей и концентрация i -го вещества соответственно.

Часто, но не всегда, зависимость скорости реакции от концентраций реагентов можно описать законом действующих масс:

$$W = k \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \dots$$

В этом выражении величины n_i называются порядками реакции по соответствующим веществам, $n = \sum n_i$ – порядком реакции, k – константой скорости. Действующими массами ранее называли концентрации.

Порядок простой реакции может быть равен 1, 2 или, редко, 3. Порядок сложной реакции может быть целочисленным, дробным и даже отрицательным.

В более широком смысле порядком реакции называют производную

$$n = \left[\frac{\partial(\ln W)}{\partial(\ln C_i)} \right]_{C_j}.$$

Характеристическим временем реакции называют промежуток времени, за который исходная концентрация реагента падает в 2 раза ($\tau_{1/2}$) или в e раз (τ_e).

При нахождении порядка реакции, если он неизвестен, желательно создать условия, когда концентрация одного реагента меняется, а концентрации остальных остаются постоянными. Для этого можно использовать метод начальных скоростей, когда варьируется начальная концентрация только одного реагента, либо взять все реагенты, кроме одного в большом избытке.

Способ отыскания порядка реакции зависит от того, какие данные имеются для этого. Если измерена скорость реакции как функция концентрации реагента C , для определения n или n_i используют зависимость $\ln W$ от $\ln C$. В случае, когда известна зависимость характеристического времени реакции от концентрации реагента, строят график $\ln \tau$ от $\ln C$. Наиболее распространён

случай, когда известна зависимость концентрации реагента от времени и порядок реакции может быть определён методом анаморфоз. Если порядок реакции не выражается целым числом можно попытаться трансформировать зависимость концентрации от времени в зависимость характеристического времени от концентрации. Для выполнения приближённой оценки порядка реакции достаточно определить время, за которое концентрация снижается в два и в четыре раза.

Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса $k = k_0 \exp(-E/RT)$, где E – энергия активации реакции, T – температура в кельвинах. Для определения E используют зависимость $\ln k$ от $1000/T$.

9. РЕАКЦИИ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ПОРЯДКА

9.1. Кинетические уравнения простых реакций

Для простой реакции первого порядка $A \rightarrow P$ после интегрирования кинетического уравнения получаем

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A.$$

$$\ln\left(\frac{C_A^0}{C_A}\right) = kt, \quad C_A = C_A^0 \exp(-kt), \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Поскольку $C_P = C_A^0 - C_A$, а $C_A^0 = C_P^\infty$, то аналогичные формулы легко записать, вводя в них концентрацию продукта реакции:

$$\frac{dC_P}{dt} = k(C_P^\infty - C_P).$$

$$\ln\left(\frac{C_P^\infty}{C_P^\infty - C_P}\right) = kt, \quad C_P = C_P^\infty (1 - \exp(-kt)).$$

Можно заметить, что характеристическое время реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации исходного вещества. Поэтому для расчёта константы скорости достаточно данных о зависимости от времени степени превращения.

Для простой реакции второго порядка результат интегрирования зависит от количества реагентов (один или два) и от соотношения начальных концентраций. Например, в случае реакции $2A \rightarrow P$ получаем

$$\frac{dC_A}{dt} = -2kC_A^2.$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = 2kt, \quad \frac{C_A^0}{C_A} - 1 = 2kC_A^0 t, \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{2kC_A^0}.$$

Похжие соотношения получаются, если взаимодействуют два реагента $A + B \rightarrow P$ и их начальные концентрации одинаковы.

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A C_B = -kC_A^2.$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = kt, \quad \frac{C_A^0}{C_A} - 1 = kC_A^0 t, \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{kC_A^0}.$$

В случае, когда $C_A^0 \ll C_B^0$ концентрацию вещества присутствующего в большом избытке можно считать приблизительно постоянной. Поэтому имеем

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_B C_A = -k_{eff} C_A.$$

$$\ln\left(\frac{C_A^0}{C_A}\right) = k_{eff} t = kC_B^0 t, \quad C_A = C_A^0 \exp(-kC_B^0 t), \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{kC_B^0}.$$

Если концентрации двух реагентов различны, но сопоставимы, то кинетическое уравнение удобно написать, вводя глубину реакции y :

$$y = C_A^0 - C_A = C_B^0 - C_B; \quad \frac{dy}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B.$$

$$\frac{dy}{dt} = kC_A C_B = k(C_A^0 - y)(C_B^0 - y).$$

$$k \cdot t = \frac{1}{(C_B^0 - C_A^0)} \ln \frac{1 - y/C_B^0}{1 - y/C_A^0}.$$

Точное выражение для характеристического времени реакции не имеет такого простого вида, как в предыдущих случаях, поскольку $\tau_{1/2}$ зависит от соотношения концентраций реагентов. Для приближительной оценки можно полагать, что $\tau_{1/2} \approx kC^0{}^{-1}$, где C^0 – большая из двух концентраций C_A^0 и C_B^0 .

Если известен порядок простой реакции и дана зависимость концентрации от времени, нахождение константы скорости с использованием этих уравнений не вызывает затруднений.

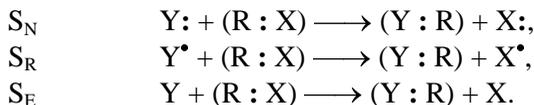
9.2. Лабораторные работы

9.2.1. Работа К-3. Изучение кинетики реакции сольволиза трет-бутилхлорида. (*Кондуктометрия*)

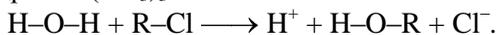
Механизмы реакций замещения

Реакции замещения при насыщенном атоме углерода в алифатическом ряду изучены весьма полно благодаря фундаментальным работам школы Ингольда [1]. Предметом исследования были реакции обмена галоида в галоидалкилах на другую частицу. Однако обнаруженные закономерности оказались достаточно общими и в дальнейшем широко использовались для объяснения кинетики многих других реакций.

В общем случае замещение частицы X в молекуле RX агентом Y может происходить тремя способами в зависимости от природы Y, определяющей способ поставки электронов для образования новой связи R–Y:



Если новая связь образуется за счёт неподелённой пары электронов атакующего агента, то реакция называется нуклеофильным замещением и обозначается S_N , а агенты Y: – нуклеофильными агентами. Примерами таких агентов могут служить OH^- , H_2O , NH_3 , а примером реакции нуклеофильного замещения – гидролиз $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$:



При радикальном замещении (S_R) новая связь образуется за счёт одного неспаренного электрона Y^\bullet и одного из электронов разрываемой связи.

При электрофильном замещении (S_E) новая связь образуется за счёт пары электронов атакующей молекулы. Примером может служить реакция



Частицы, имеющие вакантные электронные орбитали, называют

электрофильными реагентами, например H^+ , Ag^+ , Hg^{2+} .

Однако такая классификация не затрагивает вопрос о механизме реакций, т. е. о пути перехода реагирующей системы из начального состояния в конечное.

В 30-е гг. прошлого века Ингольд показал, что реакции нуклеофильного замещения могут протекать как по мономолекулярному, так и по бимолекулярному механизму.

В бимолекулярной реакции $\text{S}_{\text{N}}2$ взаимодействие начинается с атаки частицей Y^- связи ($\text{R} : \text{X}$). При этом совершается работа против сил отталкивания, а реагирующая система проходит через линейный трёхцентровый активированный комплекс:



Образование новой связи сопровождается одновременным ослаблением разрываемой связи. Реакция проходит в одну стадию. По такому механизму протекает гидролиз метилхлорида:



Активированный комплекс представляет собой квазимолекулу с пятивалентным углеродом. Скорость реакции пропорциональна концентрации щёлочи:

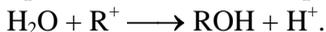
$$W = k_2 \cdot [\text{CH}_3\text{Cl}] \cdot [\text{OH}^-].$$

Это служит кинетическим доказательством бимолекулярного механизма.

Мономолекулярная реакция $\text{S}_{\text{N}}1$ протекает в две стадии. В первой, медленной, стадии происходит диссоциация галоидного алкила:



во второй, быстрой, – образование конечных продуктов:



В первой стадии осуществляется работа против сил притяжения по частично поляризованной связи $\text{R}^{\delta+} \text{X}^{\delta-}$. Чем больше связь поляризована, тем больше вероятность реализации такого механизма в полярных средах. По механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ протекает гидролиз трет-бутилхлорида:



Диссоциация галоидного алкила под действием межмолекулярного поля растворителя протекает медленно и определяет скорость реакции в целом. Скорость реакции одинакова в кислых, нейтральных и щелочных средах. Реакция имеет первый порядок:

$$W = k_1 \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}].$$

Этот факт, установленный Хьюзом в 1935 г., служит кинетическим доказательством ионизационного механизма S_N1 .

Благодаря высокой скорости второй стадии концентрация карбениевых ионов R^+ в реагирующем растворе при обычных условиях крайне мала и не поддается измерению.

Таким образом, реакции нуклеофильного замещения могут протекать по двум принципиально разным механизмам: S_N1 и S_N2 . Некоторые реакции могут идти двумя параллельными путями. Например, кинетическое уравнение гидролиза изопропилхлорида имеет вид

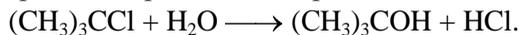
$$W = k_1[\text{RX}] + k_2[\text{RX}][\text{OH}^-].$$

Первое слагаемое – это вклад реакции S_N1 , второе – S_N2 .

Сольволиз трет-бутилхлорида

Кинетику этой реакции удобно изучать кондуктометрическим методом по изменению электропроводности раствора [2–5]. Нужно учитывать, что высоколетучий трет-бутилхлорид распределяется между раствором и газовой фазой, и скорость реакции сильно зависит от объема газа в реакторе. Кондуктометрический метод позволяет изучать кинетику реакции в отсутствие газовой фазы и, таким образом, получать истинные значения константы скорости.

В результате реакции происходит образование соляной кислоты:



Поскольку реакция протекает по S_N1 механизму и является реакцией первого порядка, можно записать следующее кинетическое уравнение для концентрации соляной кислоты C_{HCl} :

$$\frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} = k (C_{\text{HCl}}^\infty - C_{\text{HCl}}),$$

или после интегрирования

$$\ln \left(\frac{C_{\text{HCl}}^\infty}{C_{\text{HCl}}^\infty - C_{\text{HCl}}} \right) = kt.$$

В условиях опыта электропроводность раствора χ пропорциональна концентрации соляной кислоты C_{HCl} . Поэтому:

$$\frac{d\chi}{dt} = k(\chi^\infty - \chi), \quad (9.1)$$

где χ^∞ – величина электропроводности раствора по завершению реакции. После интегрирования получаем

$$\ln\left(\frac{\chi^\infty - \chi}{\chi^\infty}\right) = -kt, \quad (9.2)$$

или

$$\chi(t) = \chi^\infty (1 - \exp -k(t - t_0)) \quad . \quad (9.3)$$

Целью лабораторной работы является определение константы скорости реакции первого порядка. Это можно сделать несколькими способами.

1. Аппроксимировать экспериментальный график уравнением (9.3), варьируя параметры χ^∞ , k и t_0 .

2. Построить линейную анаморфозу, используя уравнение (9.2).

3. Воспользоваться уравнением (9.1), построить зависимость производной $d\chi/dt$ от χ и из наклона прямой найти k .

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- стаканчик на 50 мл;
- мерный цилиндр на 25 мл;
- кондуктометр с выносным датчиком;
- измерительная ячейка;
- шприц для заполнения измерительной ячейки;
- компьютер;
- водный раствор этилового спирта;
- трет-бутилхлорид в капельнице.

Подготовка к началу измерений

Приготовьте водно-спиртовой раствор с содержанием спирта от 25 до 45 %. Установите датчик кондуктометра в измерительную ячейку. Включите кондуктометр. Установите интервал времени между измерениями 30 с. Если кондуктометр не имеет функции

записи удельной электропроводности (УЭП) через заданные промежутки времени, необходимо использовать секундомер и записывать результаты вручную.

Перед началом кинетических измерений необходимо промыть водно-спиртовым раствором кондуктометрическую ячейку с установленным датчиком (рис. 9.1).

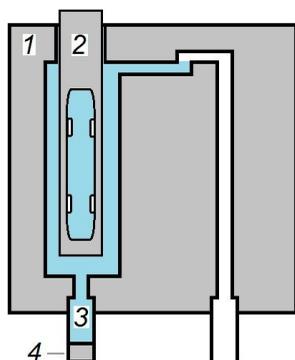


Рис. 9.1. Кондуктометрическая ячейка с установленным датчиком. 1 – корпус ячейки из орг. стекла; 2 – выносной кондуктометрический датчик; 3 – исследуемый раствор; 4 – мембрана

Начало опыта

Цилиндром отмерьте 25 мл водно-спиртового раствора, перелейте в стаканчик, добавьте из капельницы 1–2 капли трет-бутилхлорида. Быстро перемешайте и наберите эту смесь в шприц. Введите смесь в измерительную ячейку, не допуская образования пузырей.

Включите на кондуктометре режим записи через заданные промежутки времени или включите секундомер и записывайте показания кондуктометра через каждые 30 с.

Завершение опыта

Скорость реакции сильно зависит от концентрации спирта. При содержании спирта 25 – 45 % время опыта составляет 25–50 мин. Запись кинетической кривой можно прекратить, когда показания кондуктометра перестанут заметно изменяться.

Сохраните полученные данные в виде таблицы в текстовом формате. В первую колонку занесите время записи значений УЭП, во вторую – значения УЭП.

Постройте график зависимости УЭП от времени и линейную анаморфозу в координатах уравнения (9.2). Сделайте вывод о порядке реакции сольволиза трет-бутилхлорида. Определите константу скорости тремя способами, используя уравнения (9.3), (9.2) и (9.1).

Для обработки данных рекомендуется использовать графический редактор Origin или его свободно распространяемый аналог SciDaVis. Использование программы Origin для построения графиков и определения константы скорости реакции сольволиза трет-бутилхлорида показано в приложении 9.1.

Отчёт о работе должен содержать:

- сведения о концентрации спирта в рабочем растворе;
- кинетическую кривую, т. е. график зависимости УЭП раствора от времени;
- графики, по которым определяли константу скорости реакции тремя методами, описанными выше;
- вывод о порядке реакции;
- значения константы скорости реакции, определённые тремя методами.

9.2.2. Работа К-4. Изучение кинетики реакции омыления этилацетата. (Кондуктометрия)

Используемые обозначения

a и b – начальные концентрации этилацетата и щёлочи.

C_{OH^-} – текущая концентрация OH^- .

$y = b - C_{OH^-} = a - C_{CH_3COOC_2H_5}$ – глубина реакции.

χ^0 – удельная электропроводность раствора (УЭП) до начала реакции.

χ – текущее значение УЭП раствора.

χ^∞ – УЭП раствора по окончании реакции, если этилацетат был взят в избытке, и щёлочь израсходовалась полностью.

χ^∞ – УЭП раствора по окончании реакции, если этилацетат был взят в недостатке, и щёлочь израсходовалась не полностью.

Реакция омыления этилацетата была одной из первых, изучавшихся кондуктометрическим методом. На этом примере ещё в 1907 г. Уокер показал возможности кондуктометрического метода в кинетике и его преимущества по сравнению с обычным методом титрования с отбором проб.

В водных растворах этилацетат омыляется щёлочью:



Реакция имеет второй порядок:

$$\frac{dC_{\text{OH}^-}}{dt} = -kC_{\text{OH}^-}C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}.$$

Вводя глубину реакции y , получаем

$$\frac{dy}{dt} = k(a-y)(b-y).$$

После интегрирования имеем

$$k \cdot t = \frac{1}{(b-a)} \ln \frac{1-y/b}{1-y/a}. \quad (9.4)$$

Как видно из уравнения (9.4), для расчёта константы скорости нужно знать начальную концентрацию щёлочи b , начальную концентрацию этилацетата a и зависимость от времени глубины реакции y :

$$y = b - C_{\text{OH}^-}. \quad (9.5)$$

Начальная концентрация щёлочи b известна. Начальную концентрацию этилацетата a следует уточнить по результатам измерения электропроводности растворов.

В произвольный момент времени электропроводность χ связана с концентрациями ионов, выраженными в моль/м³, и ионными электропроводностями λ_i следующим образом:

$$\chi = \chi_{\text{const}} + \lambda_{\text{OH}^-} C_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{Ac}^-} C_{\text{Ac}^-}. \quad (9.6)$$

Величина χ_{const} — это вклад в электропроводность раствора, определяемый ионами Na^+ , концентрация которых постоянна в ходе реакции, а также возможный небольшой вклад от растворённого углекислого газа.

Поскольку концентрация ацетат-ионов $C_{\text{Ac}^-} = b - C_{\text{OH}^-}$ равна убыли концентрации щёлочи, формулу (9.6) можно переписать как

$$\chi = \chi_{const} + \lambda_{OH^-} C_{OH^-} + \lambda_{Ac^-} b - \lambda_{Ac^-} C_{OH^-}. \quad (9.7)$$

Начальная электропроводность раствора χ^0 равна

$$\chi^0 = \chi_{const} + \lambda_{OH^-} b. \quad (9.8)$$

Если этилацетат взят в избытке, то по окончании реакции щёлочь израсходуется полностью и электропроводность раствора будет равна

$$\chi^{\otimes} = \chi_{const} + \lambda_{Ac^-} b. \quad (9.9)$$

Комбинируя соотношения (9.7)–(9.9), находим:

$$\chi - \chi^{\otimes} = \lambda_{OH^-} C_{OH^-} - \lambda_{Ac^-} C_{OH^-};$$

$$\chi^0 - \chi^{\otimes} = \lambda_{OH^-} b - \lambda_{Ac^-} b.$$

Отсюда, разделив эти два равенства одно на другое, получаем простую формулу для расчёта текущей концентрации щёлочи:

$$\frac{\chi - \chi^{\otimes}}{\chi^0 - \chi^{\otimes}} = \frac{C_{OH^-}}{b}, \quad \text{или} \quad C_{OH^-} = b \cdot \frac{\chi - \chi^{\otimes}}{\chi^0 - \chi^{\otimes}}. \quad (9.10)$$

Если этилацетат взят в недостатке или начальные концентрации щёлочи и этилацетата равны, то формула (9.10) также применима для расчёта текущей концентрации щёлочи, однако для её использования необходимо в параллельном опыте измерить величину χ^{\otimes} .

При этом χ^{∞} и χ^{\otimes} измеряются в параллельных опытах при одинаковой начальной концентрации щёлочи, но при различной начальной концентрации этилацетата. Величина χ^{∞} измеряется при недостатке этилацетата, а χ^{\otimes} – при избытке (рис. 9.2).

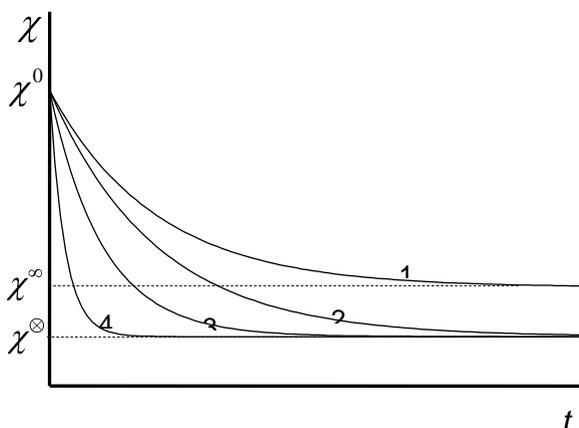


Рис. 9.2. Зависимость УЭП реакционной смеси от времени при различной начальной концентрации этилацетата (a) и одинаковой начальной концентрации щёлочи (b): 1 – ($a < b$); 2 – ($a = b$); 3 – ($a > b$); 4 – ($a \gg b$)

Целью лабораторной работы является определение константы скорости реакции второго порядка.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- мерные колбы на 50 мл с пробками – 3 шт.;
- автоматические микропипетки на 50 и 200 мкл;
- кондуктометр с выносным датчиком;
- измерительная ячейка;
- жидкостный термостат;
- компьютер;
- 0,02 N раствор NaOH с точно известной концентрацией;
- этилацетат.

Подготовка к началу измерений

Включите кондуктометр. Установите интервал времени между измерениями 30 с. Если возможность фиксации показаний кондуктометра не предусмотрена его конструкцией, необходимо подготовить секундомер и таблицу для записи значений УЭП при регистрации кинетической кривой.

Хотя постоянная ячейки определена при изготовлении прибора и введена в его настройки, необходимо проверить правильность показаний по стандартному раствору KCl 0,01 М и при необходимости внести поправку при обработке данных.

Начало опыта

Установите температуру ванны водяного термостата 25 °С. Заполните 3 мерных колбы на 50 мл раствором NaOH с известной концентрацией, закройте колбы пробками и поставьте их в термостат на 15 минут.

Через 15 минут извлеките из термостата колбу 1. При помощи микропипетки добавьте 200 мкл этилацетата. При наборе жидкости в носик пипетки медленно нажимайте поршень до первой остановки и медленно отпускайте. При выливании жидкости плавно нажимайте поршень до первой остановки и потом более резко – до упора. Тщательно перемешайте жидкость в колбе и оставьте в термостате на 2 часа. За это время щёлочь полностью израсходуется.

Достаньте из термостата колбу 2 с раствором NaOH, которая необходима для измерения удельной электропроводности исходного раствора. Налейте из колбы 2 раствор NaOH в измерительную ячейку до метки. Опустите датчик в ячейку, не допуская образования пузырей. Осушите ячейку фильтровальной бумагой и закрепите ячейку в термостате.

После того, как на дисплее кондуктометра установится температура 25 °С, запишите УЭП раствора.

Начало кинетических измерений

Перед началом измерений ячейка и датчик должны быть сухими, а память кондуктометра освобождена от старых записей.

1. Достаньте из термостата колбу 3.

2. При помощи микропипетки добавьте 50 мкл этилацетата. Включите на кондуктометре режим записи через заданные промежутки времени, тем самым запустив отсчёт времени от начала реакции омыления, или включите секундомер и записывайте показания кондуктометра через каждые 30 с.

3. Закройте колбу пробкой, перемешайте раствор. Заполните ячейку раствором до метки, погрузите в неё датчик и установите ячейку с датчиком в термостат.

4. Запись кинетической кривой производится в течение 50 минут. После окончания записи ячейку с раствором оставьте в термостате ещё на 1 час.

В течение этого часа нужно перенести полученные кинетические данные в компьютер и выполнить первичную их обработку. Данные нужно представить в виде таблицы в текстовом формате, первая колонка «А» – время, вторая колонка «В» – УЭП раствора. Через час необходимо измерить конечное значение удельной электропроводности при 25 °С.

Для обработки данных рекомендуется использовать графический редактор Origin. Можно воспользоваться примером обращения с этой программой, имеющимся в описании к предыдущей лабораторной работе.

Завершение измерений

Через 2 часа после начала регистрации кинетической кривой измерьте конечное значение удельной электропроводности χ^∞ и запишите его. Освободите ячейку для следующего измерения.

Измерьте удельную электропроводность раствора в колбе 1. В эту колбу был добавлен избыток этилацетата, и щёлочь полностью израсходовалась. Значение УЭП этого раствора χ^\otimes нужно знать для дальнейших расчётов.

Обработка данных

– Определите точное значение начальной концентрации этилацетата a из результатов измерения электропроводности. Поскольку этилацетат был взят в недостатке, очевидно, что

$$a = b - C_{\text{ОН}^-}^\infty \quad \text{и} \quad C_{\text{ОН}^-}^\infty = b \cdot \frac{\chi^\infty - \chi^\otimes}{\chi^0 - \chi^\otimes}.$$

– Чтобы построить анаморфозу (9.4), соответствующую кинетике второго порядка, необходимо найти зависимость $C_{\text{ОН}^-}$ от времени, используя соотношение

$$C_{\text{ОН}^-} = b \cdot \frac{\chi - \chi^\otimes}{\chi^0 - \chi^\otimes}.$$

– Вычислите значения величины $y = b - C_{\text{ОН}^-}$.

– Постройте график зависимости УЭП раствора χ от времени.

– Постройте график зависимости правой части выражения (9.4) от времени.

– Проведите через точки на этом графике прямую линию методом МНК. Из наклона прямой рассчитайте константу скорости второго порядка.

Отчёт о работе должен содержать:

– сведения о концентрации щёлочи и этилацетата в исходном растворе;

– кинетическую кривую, т. е. график зависимости УЭП раствора от времени;

– график, по которому определяли константу скорости реакции;

– значение константы скорости реакции.

Другие варианты выполнения работы К-4

Описание метода обработки результатов дано для варианта 1, когда начальная концентрация этилацетата меньше начальной концентрации щёлочи. Можно выполнять работу К-4 и при другом выборе начальных концентраций.

Вариант 2. Начальная концентрация этилацетата больше начальной концентрации щёлочи: $a > b$. Работу можно выполнять по описанию, данному для варианта 1. Поскольку щёлочь в этом опыте расходуется полностью и $\chi^{\infty} = \chi^{\circ}$, то нет необходимости готовить раствор № 1. Достаточно измерить начальную электропроводность, снять кинетическую кривую и измерить электропроводность после завершения реакции.

Вариант 3. Начальная концентрация этилацетата равна начальной концентрации щёлочи: $a = b$. Зависимость концентрации щёлочи от времени находят так же, как и для варианта 1. Однако формула (9.4) не пригодна для расчёта константы скорости. Вместо неё следует использовать соотношение

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt,$$

где C и C_0 – текущая и начальная концентрации щёлочи (или, что то же, этилацетата).

Вариант 4. Начальная концентрация этилацетата много больше начальной концентрации щёлочи: $a \gg b$. Работу можно выполнять

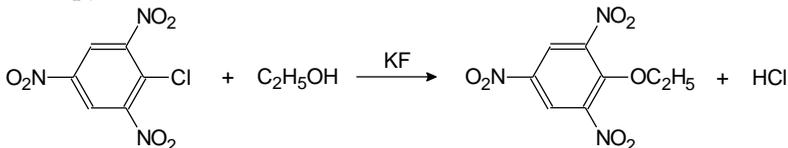
аналогично варианту 2. Поскольку концентрация этилацетата мало меняется в ходе реакции, её можно считать постоянной, а экспериментальные данные обработать по уравнению псевдопервого порядка:

$$C_{OH^-} = C_{OH^-}^0 \exp(-k \cdot C_{Ac^-}^0 \cdot t).$$

Вариант 5. Определение порядка реакции по одному из реагентов из зависимости скорости реакции от концентрации этилацетата. Если начальная концентрация щёлочи равна 0,02 М, можно выбрать следующие начальные концентрации этилацетата: 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,05 М. Можно не снимать всю кинетическую кривую, а ограничиться начальным участком. Затем следует построить зависимость логарифма начальной скорости от логарифма начальной концентрации этилацетата, из наклона найти искомый порядок по этилацетату.

9.2.3. Работа К-5. Изучение кинетики реакции этоксиدهлорирования пикрилхлорида. (Потенциометрия)

В данной работе исследуется кинетика этоксиدهлорирования пикрилхлорида. Метод потенциометрического титрования применяется для определения концентрации ионов Cl^- , образующихся при замещении атомов хлора в молекулах хлористого пикрила на этокси-группы.



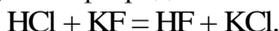
Скорость этой реакции сильно возрастает в присутствии фторидов щелочных металлов, в частности KF . Механизм действия фторидов, вероятно, связан с образованием алкокси-ионов:



Известно, что реакция имеет первый порядок по пикрилхлориду. Зависимость скорости реакции от концентрации фторида калия является нелинейной, однако при значительном избытке KF порядок реакции по фториду можно считать близким к первому. Это позволяет в качестве первого приближения вести расчёт константы скорости по уравнению

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x) \cdot (b - x),$$

где x – концентрация ионов Cl^- , a – начальная концентрация хлористого пикрила, b – начальная концентрация фторида. Множитель $(b - x)$ учитывает убыль фторида калия по реакции



Кинетику реакции изучают путём отбора проб с последующим потенциометрическим титрованием раствором AgNO_3 . Реакцию проводят при температуре 35–45 °С при начальной концентрации хлористого пикрила 0,01 моль/л.

Целью работы является определение константы скорости реакции второго порядка.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- мерные колбы: на 50 мл – 2 шт., на 100 мл – 1 шт;
- стаканчики на 50 мл – 7 шт.;
- цилиндры: на 100 мл – 2 шт., на 10 мл – 1 шт.;
- пипетка Мора на 10 мл;
- бюретка для титрования;
- магнитная мешалка;
- иономер («Анион 4101» или иной);
- ионоселективный электрод (ЭЛИС-131Cl или иной);
- электрод сравнения (ЭСр-10101 или иной);
- жидкостный термостат;
- пикрилхлорид;
- 0,25 М спиртовой раствор калия фтористого;
- 0,02 М раствор азотнокислого серебра;
- 0,02 N раствор серной кислоты;
- этиловый спирт.

При титровании изучают зависимость ЭДС ячейки от объёма приливаемого раствора AgNO_3 и находят точку эквивалентности, в которой наблюдается скачок потенциала. По этим данным определяют концентрацию ионов Cl^- в момент отбора пробы.

Для освоения метода потенциометрического титрования желательно провести пробное титрование стандартного 0,01 М раствора KCl . Для этого в стаканчик на 50 мл нужно налить 5 мл стандартного раствора KCl , добавить 15–20 мл дистиллированной воды и

титровать 0,02 М раствором AgNO_3 , вводя его по каплям. При этом необходимо записывать объём прибавляемого раствора AgNO_3 и значения ЭДС, измеренные по иономеру. Установка для потенциометрического титрования показана на рис. 9.3.

Подготовка к выполнению работы

Рассчитайте навеску пикрилхлорида исходя из того, что концентрация рабочего раствора 0,01 М и объём раствора 100 мл. Взвесьте навеску и перенесите её в колбу 1 на 100 мл, добавьте 40 мл спирта, перемешайте до полного растворения. В колбу 2 на 50 мл налейте 40 мл раствора калия фтористого, в колбу 3 на 50 мл налейте 30 мл спирта. Колбы с растворами поместите в термостат на 15 мин. Опыты проводят при температуре 35 или 45 °С.

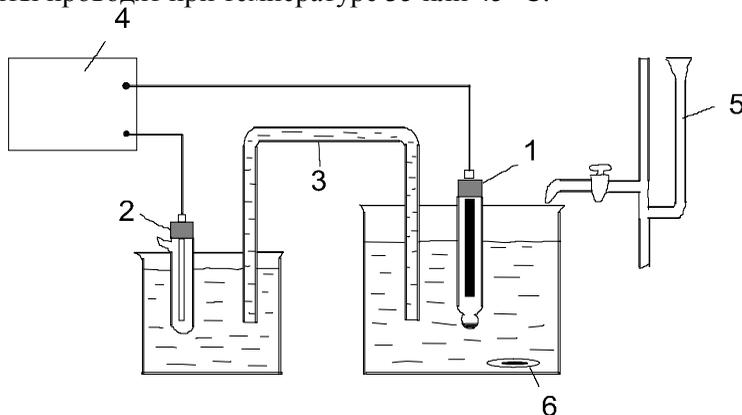


Рис. 9.3. Установка для потенциометрического титрования: 1 – ионоселективный электрод; 2 – электрод сравнения; 3 – солевой мостик³; 4 – иономер; 5 – микробюретка; 6 – якорёк магнитной мешалки. Микробюретка имеет объём 5 мл и заполнена раствором AgNO_3

Начало опыта

После термостатирования достаньте колбы из термостата, перелейте раствор калия фтористого из колбы 2 в колбу 1, доведите до метки спиртом из колбы 3, перемешайте, включите секундомер. Поместите колбу 1 в термостат.

³ Солевой мостик может отсутствовать, если конструкция выбранного электрода сравнения позволяет поместить его прямо в титруемый раствор.

Отбор проб

В стаканчики для титрования налейте по 10 мл раствора серной кислоты. Через 10 мин из реакционной колбы 1 пипеткой Мора отберите 10 мл раствора в стаканчик для титрования, при этом реакция останавливается. Стаканчик поставьте на магнитную мешалку, поместите в него якорёк магнитной мешалки и электроды.

Титрование

Запишите начальное значение ЭДС и начинайте прибавлять из бюретки раствор азотнокислого серебра. При титровании первой пробы прибавляйте по 0,05 мл и записывайте значения ЭДС, регистрируемые иономером. При титровании следующих проб увеличьте объём прибавляемой порции титранта, однако при приближении к точке эквивалентности, вновь уменьшите порцию добавляемого раствора до 0,05 мл. При достижении точки эквивалентности наблюдается скачок ЭДС, после этого добавьте ещё 8–10 порций титранта, при этом рост ЭДС постепенно замедляется. После окончания каждого титрования электроды поместите в стаканчик с дистиллированной водой. Последующие 6–9 проб отбирайте с интервалом 7–15 мин в зависимости от температуры реакции.

После окончания измерений постройте кривые титрования (зависимость ЭДС ячейки от количества добавленного титранта). Кривая титрования имеет S-образный вид, в точке эквивалентности наблюдается скачкообразное изменение ЭДС ячейки, а на дифференциальной кривой – резкий максимум. По кривым титрования рассчитайте изменение со временем концентрации ионов Cl^- в реакционной колбе. Полученные результаты занесите в табл. 9.1.

Таблица 9.1.

Результаты измерений

№ пробы	τ , мин	AgNO_3 мл	$x = [\text{Cl}^-]$	$a-x$	$b-x$	$\frac{1}{b-a} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$

Постройте график зависимости от времени величины

$$\frac{1}{b-a} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}.$$

Из наклона прямой найдите константу скорости, оцените точность её определения.

Предложите другой способ расчёта константы скорости для данных условий проведения реакции.

Отчёт о работе должен содержать:

- сведения о начальной концентрации хлористого пикрила и температуре проведения реакции;
- кривые титрования;
- кинетическую кривую;
- таблицу 9.1;
- график, по которому определяли константу скорости реакции;
- значение константы скорости реакции.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятиям: скорость химической реакции, константа скорости, порядок реакции, молекулярность реакции.
2. Каковы размерности констант скорости первого, второго и третьего порядка? Какова размерность скорости реакции?
3. Чему равны нормальные значения предэкспоненциального множителя для простых реакций 1, 2 и 3 порядка?
4. Какие методы отыскания порядка реакции вы знаете?
5. Как найти константу скорости реакции первого порядка? Второго порядка?
6. Дифференциальный и интегральный методы определения константы скорости.
7. Каков механизм реакции сольволиза трет-бутилхлорида в водно-спиртовых смесях?
8. Кинетика реакции омыления этилацетата при различных соотношениях начальных концентраций реагентов.
9. Какие электроды используются в работе К-5 для потенциометрических измерений?
10. Что такое хлорсеребряный электрод?
11. Обоснуйте метод расчёта наблюдаемой константы скорости, предложенный в описании к работе К-5.

Библиографический список

1. *Ингольд К.* Механизм реакций и строение органических

соединений. М.: Мир, 1959.

2. Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир, 2003.

3. Васильев В. П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: М.: Дрофа, 2002.

4. Байрамов В. М. Основы электрохимии. М.: Издат. центр «Академия», 2005.

5. Рудаков Е. С. Влияние растворителя на реакционную способность и другие физико-химические характеристики полярных частиц // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. Вып. 4. С. 528–536.

Приложение 9.1

Работа с программой Origin при обработке данных работы К-3

Программа Origin совмещает функции электронной таблицы и графического редактора. Она очень удобна при обработке кинетических данных, подготовке графиков для отчётов и публикаций. Примером представления результатов работы К-3 с использованием этой программы можно руководствоваться при оформлении и других лабораторных работ.

Откройте редактор Origin⁴. На экране появится заготовка таблицы для записи данных (**Worksheet**).

Щёлкните по кнопке **File**, выберите последовательно **Import > ASCII**, найдите в появившемся меню свой файл данных и откройте его. Если в первых строках таблицы содержится текст, то их лучше удалить до импорта данных.

Выделите колонки «А» и «В». Щёлкните по кнопке **Plot** и выберите **Scatter**. Чтобы изменить названия осей на появившемся графике, сделайте двойной клик на надписи X(Y) axis title. В открывшемся окне наберите новое название выбранной оси в верхнем из двух полей, в котором имеется подсказка X(Y) axis title, выделенная синим цветом. Ниже будет отображаться текст, который появится на графике.

Аппроксимация данных избранной функцией

⁴ Последовательность действий соответствует версии Origin-5.0. Знание этой версии программы позволяет легко работать с её следующими выпусками и с программой SciDaVis.

Для аппроксимации данных нужна функция $\chi(t) = \chi^\infty (1 - \exp(-k(t-t_0)))$, в которой необходимо использовать другие обозначения.

Щёлкните по кнопке **Analysis**, выберите **Non-linear Curve Fit** и **More**. Выберите функцию $y = A*(1 - \exp(-k*(x-x_0)))$ или создайте её. При создании функции выберите **Basic Mode > New**, задайте имя функции, число параметров (3), в окне **Form** выберите **Y-Script**, поставьте галочку на (**User Defined Param. Names**). В поле **Definition** введите имена параметров: A, k, x_0 , в поле **Example** введите: $y=A*(1-\exp(-k*(x-x_0)))$, нажмите **Save, Accept**.

Запустите процесс **Start fitting**. Выберите **Active Dataset**. Задайте разумные стартовые значения параметров A, k и x_0 в открывшейся таблице. Нажмите кнопки **1 Iter** или **10 Iter**. Повторите это несколько раз, пока значения найденных параметров A, k и x_0 не перестанут меняться, затем нажмите **Done!**

Вернитесь в окно, где находится график. Для этого выберите в меню в верхней части экрана **Window** и **Graph1**. На графике появится таблица, в которой важны: величина k – искомая константа скорости первого порядка и величина A – конечное значение электропроводности. Если таблица не появилась – скопируйте найденное значение k в окне **Results** и перенесите его на график. Сохраните свой Project.

Дальнейшая обработка данных

Найдите константу скорости интегральным методом. Для этого постройте анаморфозу, соответствующую кинетике первого порядка. В данном случае это график зависимости $\ln \frac{\chi^\infty - \chi}{\chi^\infty}$ от t . Конечное значение электропроводности χ^∞ равно величине найденного выше параметра A . Определите k из графика по наклону получившейся прямой. Последовательность действий при использовании Origin при этом следующая.

Вернитесь в окно, где находится таблица данных, используя кнопку **Window**. Добавьте в **Worksheet** новую колонку. Для этого нажмите **Column > Add new columns**. В этой колонке подготовьте данные для построения анаморфозы. Посмотрите, чему равна

величина A , найденная при обработке графика 1. Пусть, например, $A = 1,234$. (Ваше значение A будет, конечно, другим.)

Щёлкните правой кнопкой по имени добавленной колонки «С», выберите **Set Column Values**, вместо подсказки $\text{col}(B) - \text{col}(A)$ наберите $\ln(1.234/(1.234 - \text{col}(B)))$, нажмите **Do it**. Учтите, что в данном случае числа обычно пишут с десятичной точкой, но иногда – с десятичной запятой, в зависимости от настроек.

Постройте график зависимости $\ln \chi^\infty - \chi / \chi^\infty$ от t . Для этого уберите выделение колонок, щёлкните по кнопке **Plot** и выберите **Scatter**. Сопоставьте колонкам «А» и «С» оси X и Y . Нажмите **OK**. Чтобы провести прямую методом МНК, нажмите **Analysis > Fit linear**. Измените надписи на осях, как делали раньше. Найденное значение константы скорости (параметр B) вынесите на график.

Далее найдите константу скорости дифференциальным методом, используя уравнение (9.1). Для этого откройте вновь график зависимости χ от t . Выберите последовательно **Analysis > Calculus > Differentiate**. Появится график производной $d\chi/dt$, но в зависимости от времени, а не от электропроводности. Чтобы построить нужную зависимость, следует вернуться в окно **Worksheet**. В этом окне появилась новая колонка «В'» – это производная $d\chi/dt$.

Постройте зависимость указанной величины от χ . Для этого щёлкните по кнопке **Plot** и выберите **Scatter**. В появившемся окне **Select Columns for Plotting** сопоставьте колонке «В» символ X , колонке «В'» – символ Y и нажмите **OK**. Появится требуемый график. Чтобы провести прямую методом МНК и найти k из её наклона, нажмите **Analysis** и **Fit linear**. Найденное значение константы скорости вынесите на график. Измените надписи на осях, как делали раньше. Сохраните свой Project.

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

10.1. Прямая и обратная задача химической кинетики. Квазиравновесное и квазистационарное приближение

В химической кинетике простыми называют реакции состоящие из одной стадии, а сложными – состоящие из нескольких стадий. Реакции, рассмотренные в предыдущем разделе, хотя и не являлись простыми, но описывались кинетическими уравнениями, содержащими только одну константу скорости, и имели целочисленный порядок по реагенту или реагентам.

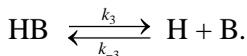
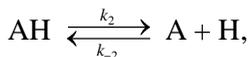
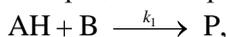
Обратимая реакция между реагентами А и В, которая имеет первый порядок при протекании в прямом и обратном направлении, является простейшим случаем, когда в кинетическое уравнение входят две константы скорости

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_+[A] + k_-[B].$$

Решение этого уравнения может быть получено непосредственным интегрированием, так же как и решение других кинетических уравнений или систем уравнений, описывающих кинетические схемы образованные мономолекулярными реакциями, например:



Затруднения возникают при решении системы кинетических уравнений, если в них присутствуют бимолекулярные реакции. Ниже в одной из работ этого раздела встретится схема:



В таких случаях стоит попытаться найти приближённое решение, удовлетворительно описывающее кинетику процесса. Для данной кинетической схемы существенное упрощение получается, если предположить, что характеристическое время необратимой реакции 1 много больше, чем времена установления равновесия в стадиях 2 и 3. При этом часть дифференциальных уравнений можно

заменить алгебраическими уравнениями, содержащими константы равновесия и этого, вместе с уравнениями материального баланса, оказывается достаточным для нахождения решения. Это пример использования, так называемого, *квазиравновесного приближения*.

Другой способ упрощённого нахождения решения связан с применением *квазистационарного приближения*. Если в цепочке превращений образуется высоко реакционноспособный промежуточный продукт R, скорость накопления которого мала, поскольку скорости образования и расходования близки, то можно приближённо положить скорость его накопления равной нулю. В результате одно из дифференциальных уравнений тоже заменится алгебраическим и решение упростится. Такой приём можно использовать, например, при анализе сложной кинетической схемы в работе К-18.

Сказанное выше относится к решению прямой задачи, которую можно сформулировать таким образом: известен механизм реакции и константы скорости, найдите зависимость концентрации реагентов и продуктов от времени.

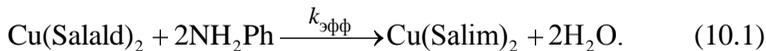
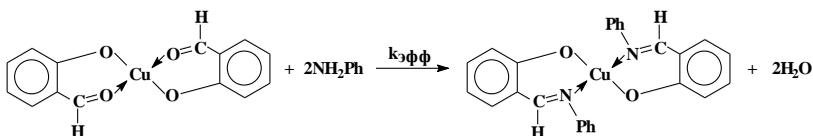
Обратная задача химической кинетики подразумевает, что имеются полученные опытным путём кинетические кривые, и требуется определить порядок реакции, константу скорости одной или нескольких стадий и, возможно, энергию активации. Для этих целей часто используют метод начальных скоростей или другие приёмы в зависимости от конкретной ситуации. Нужно иметь в виду, что порядок сложной реакции может зависеть от степени превращения. Например, очевидно, что нулевой порядок по исходному веществу не может оставаться неизменным, когда оно почти полностью израсходовано.

Многочисленные примеры подробного анализа простых и более сложных кинетических схем можно найти в учебнике [1].

10.2. Лабораторные работы

10.2.1. Работа К-6. Реакция бис(салицилальдегида) меди(II) с анилином. (Спектрофотометрия)

Реакция бис(салицилальдегида) меди(II) с анилином – типичный пример синтеза комплексов металлов с шиффовыми основаниями.



Механизм реакции (10.1) достаточно сложен [2]. Варьируя природу заместителей в бензольном кольце альдегида, можно зафиксировать промежуточные стадии. Однако в рассматриваемом случае удаётся измерить лишь эффективную константу скорости $k_{\text{эфф}}$ суммарного процесса. Предварительные исследования показали, что при условии

$$[\text{Cu}(\text{Salald})_2] \ll [\text{NH}_2\text{Ph}]$$

наблюдаемый порядок по бис(салицилальдегидату) меди близок к первому, а порядок по анилину зависит от выбора растворителя:

$$\frac{dC_1}{dt} = -k C_1 C_2^{n_2} = -k_{\text{эфф}} C_1,$$

где k – константа скорости, C_1 – текущая концентрация исходного комплекса $[\text{Cu}(\text{Salald})_2]$, C_2 – текущая концентрация анилина $[\text{NH}_2\text{Ph}]$, n_2 – порядок реакции по анилину, $k_{\text{эфф}} = k \cdot C_2^{n_2}$.

В интегральном виде

$$C_1 = C_1^0 e^{-k_{\text{эфф}} t}, \quad C_p = C_1^0 (1 - e^{-k_{\text{эфф}} t}), \quad (10.2)$$

где C_p – текущая концентрация продукта реакции.

Определение эффективной константы скорости

Оптическая плотность реакционного раствора на длине волны λ в момент времени t есть

$$D = C_1 \varepsilon_1 + C_p \varepsilon_p, \quad (10.3)$$

где ε_1 и ε_p – коэффициенты экстинкции исходного комплекса и продукта. Толщина кюветы постоянна во всех опытах и равна 1 см. Предполагается, что поглощение NH_2Ph на выбранной длине волны отсутствует.

Подставляя C_1 и C_p из (10.2) в (10.3), получаем:

$$D = C_1^0 e^{-k_{\text{эфф}} t} \varepsilon_1 + C_1^0 (1 - e^{-k_{\text{эфф}} t}) \varepsilon_p,$$

$$\begin{aligned}
D &= C_1^0 \varepsilon_p + C_1^0 e^{-k_{\text{эфф}} t} \varepsilon_1 - \varepsilon_p = D^\infty + C_1^0 e^{-k_{\text{эфф}} t} \varepsilon_1 - \varepsilon_p, \\
D - D^\infty &= C_1^0 \varepsilon_1 - \varepsilon_p e^{-k_{\text{эфф}} t}, \\
\ln|D - D^\infty| &= \ln C_1^0 |\varepsilon_1 - \varepsilon_p| - k_{\text{эфф}} t, \\
\ln|D - D^\infty| &= \text{const} - k_{\text{эфф}} t,
\end{aligned} \tag{10.4}$$

где $D^\infty = C_1^0 \varepsilon_p$ – оптическая плотность раствора по завершении реакции. Пользуясь уравнением (10.4), определяем $k_{\text{эфф}}$ из наклона зависимости $\ln|D - D^\infty|$ от t .

Целью работы является определение энергии активации реакции и нахождение порядка реакции по анилину.

Для определения энергии активации реакции нужно измерить константы $k_{\text{эфф}}$ при нескольких температурах и построить зависимость $\ln(k_{\text{эфф}})$ от $1/T$.

Для нахождения порядка реакции по анилину нужно провести несколько опытов, изменяя начальную концентрацию анилина при фиксированной начальной концентрации $[\text{Cu}(\text{Salald})_2]$. Найти значения $k_{\text{эфф}}$, построить зависимость $\ln(k_{\text{эфф}})$ от $\ln[\text{NH}_2\text{Ph}]$ и из её наклона определить порядок реакции по анилину.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- две пипетки на 5 мл с делениями;
- автоматическая пипетка регулируемого объёма на 0,5 мл;
- стеклянная палочка для перемешивания раствора;
- бюксы или стаканчики объёмом 10–20 мл – 5 шт.;
- спектрофотометр, кювета толщиной 1,0 см;
- термостат, компьютер;
- бис(салицилальдегидат) меди(II);
- хлороформ, очищенный от примеси этанола;
- свежечищенный анилин.

Исследования кинетики реакции проводят в оптических кюветах толщиной 1 см на длине волны вблизи 670 нм, которая выбирается исходя из оптического спектра $\text{Cu}(\text{Salald})_2$. До начала кинетических измерений рекомендуется записать спектры поглощения растворов $[\text{Cu}(\text{Salald})_2]$ в хлороформе и анилина в хлороформе при concentra-

циях, которые будут использоваться в опытах. Рабочую длину волны λ следует выбрать в области спектра, где поглощение NH_2Ph отсутствует.

Работа может выполняться в нескольких вариантах.

Вариант 1. Определение энергии активации.

Приготовьте 50 мл 0,01 М раствора $\text{Cu}(\text{Salald})_2$ в хлороформе. Отберите в бюкс пробу этого раствора объёмом 3 мл. Добавьте анилин в таком количестве, чтобы его концентрация в пробе была 1,5 М. Перемешайте раствор, включите секундомер. Заполните оптическую кювету и проводите измерение оптической плотности в течение 30 мин при 20 °С. То же самое проделайте при 30, 40 и 50 °С. При увеличении температуры время проведения опыта может быть уменьшено. Найдите значения $k_{\text{эфф}}$. Применяя уравнение Аррениуса, определите энергию активации реакции.

Для выполнения расчётов требуется знание оптической плотности раствора по завершении реакции D^∞ . Учитывая, что лабораторная работа выполняется в течение ограниченного времени, можно довести реакцию до завершения один раз при температуре 40 °С, определить D^∞ и использовать это значение при обработке всех кинетических кривых.

Вариант 2. Определение порядка реакции по анилину.

Аналогично варианту 1 провести измерение $k_{\text{эфф}}$ при температуре 30 °С и пяти концентрациях анилина: 1,0; 1,3; 1,5; 2,0; 2,5 М.

Определить порядок реакции по анилину.

Вариант 3. Влияние растворителя на порядок реакции.

Использовать в качестве растворителя вместо хлороформа раствор 1 М этанола в хлороформе. Аналогично варианту 2 провести измерение $k_{\text{эфф}}$ при температуре 30 °С и четырёх концентрациях анилина: 0,3; 0,5; 0,8; 1,2 М.

Определить порядок реакции по анилину. Сравнить со значением, полученным во втором варианте работы.

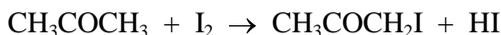
Отчёт о работе должен содержать:

- сведения о начальной концентрации реагентов и температуре проведения реакции;
- кинетические кривые (зависимость оптической плотности от времени);

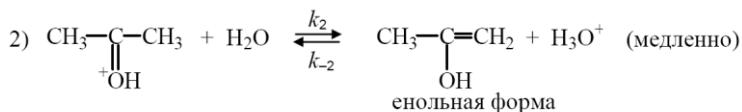
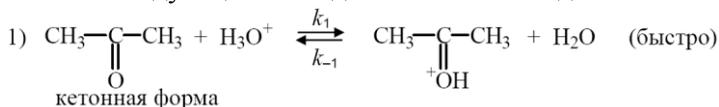
- графики, по которым определяли эффективную константу скорости реакции $k_{\text{эфф}}$, энергию активации и порядок реакции;
- найденные значения эффективной константы скорости реакции $k_{\text{эфф}}$, величину энергии активации, порядок реакции по анилину;
- заключение о влиянии растворителя на порядок реакции.

10.2.2. Работа К-7. Изучение кинетики реакции йодирования ацетона. (Спектрофотометрия)

Реакция йодирования ацетона



идёт с заметной скоростью как в кислой, так и щелочной среде. Механизм реакции в этих средах различен. Для случая протекания реакции в водных растворах сильных кислот её схема может быть записана как следующая последовательность стадий:



В первых двух стадиях кетон переходит в енол. Кислота ускоряет как прямую, так и обратную реакции кето-енольного перехода. В отсутствие йода в системе устанавливается равновесие между двумя формами. При введении в раствор йода происходит взаимодействие I_2 с енольной формой (третья стадия), в результате чего енол выводится из реакции. Таким образом, третья стадия состоит в связывании енольной формы йодом. Третья стадия идёт быстро и не влияет на общую скорость процесса.

Было доказано, что эффективная константа скорости $k_{\text{эфф}}$ не зависит от концентрации йода и не изменяется при замене йода на бром. Вместе с тем скорость реакции прямо пропорциональна концентрации ионов H_3O^+ . Это отвечает механизму, в котором общая скорость реакции определяется процессом енолизации ацетона, причём стадия протонирования ацетона является быстрой

и равновесной, а стадия образования енольной формы – медленной и лимитирующей. В этом случае скорость реакции равна

$$W = k_2[\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]. \quad (10.5)$$

Учитывая что, константа равновесия протонирования ацетона равна

$$K_p^{(1)} = \frac{[\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}, \quad (10.6)$$

выражение для скорости реакции (10.5) нетрудно привести к виду

$$W = k_2 K_p^{(1)} [\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]. \quad (10.7)$$

В этом случае эффективная константа скорости равна

$$k_{\text{эфф}} = k_2 K_p^{(1)}. \quad (10.8)$$

Кинетические исследования проводят спектрофотометрическим методом. Для измерений можно использовать длину волны от $\lambda = 350$ нм (максимум в спектре поглощения) до $\lambda = 410$ нм (склон пика поглощения).

Йодирование ацетона является примером медленно идущей реакции. Хотя концентрация йода не входит в кинетическое уравнение, кинетику удобно исследовать именно по убыли йода, применяя спектрофотометрический метод. Обозначим начальные концентрации ацетона и ионов водорода C_A и C_H соответственно. Тогда скорость реакции с учётом уравнения (10.7) запишется в виде

$$W = \frac{dC_P}{dt} = k_{\text{он}}(C_A - C_P)(C_H + C_P) = k_{\text{он}} \cdot C_A \cdot C_H \cdot \left(1 - \frac{C_P}{C_A}\right) \left(1 + \frac{C_P}{C_H}\right), \quad (10.9)$$

где C_P – концентрация образующегося йодацетона.

Следует отметить, что в уравнении (10.9) использована начальная концентрация ацетона C_A вместо равновесной концентрации (см. уравнение (10.7)). Поэтому эффективная константа скорости (10.8) заменена на опытную константу – $k_{\text{оп}}$. Более детальное рассмотрение процесса с учётом быстро устанавливающегося равновесия в первой стадии предлагается провести при выполнении лабораторной работы К-8.

Если начальные концентрации реагентов выбраны так, что начальная концентрация йода C_I значительно меньше, чем начальные концентрации остальных реагентов, т. е. выполняются условия

$C_A \gg C_I$ и $C_H \gg C_I$, то $C_p / C_A \ll 1$ и $C_p / C_H \ll 1$. При этих условиях выражения в скобках в уравнении (10.9) будут очень близки к единице в широком диапазоне степеней превращения ацетона в йодацетон. В этом случае выражение (10.9) можно переписать в виде

$$W = k_{\text{оп}} \cdot C_A \cdot C_H.$$

Отсюда

$$k_{\text{оп}} = \frac{W}{C_A \cdot C_H}. \quad (10.10)$$

Поскольку в ходе реакции происходит расходование йода, то скорость реакции удобно измерять по изменению оптической плотности D раствора на длине волны поглощения йода:

$$W = -\frac{1}{l\varepsilon} \left(\frac{dD}{dt} \right), \quad (10.11)$$

где ε – экстинкция йода, l – толщина кюветы. Следовательно, выражение для опытной константы скорости (10.10) с учётом уравнения (10.11) можно переписать в виде

$$k_{\text{оп}} = -\frac{1}{C_A \cdot C_H \cdot l \cdot \varepsilon} \left(\frac{dD}{dt} \right). \quad (10.12)$$

Таким образом, для определения $k_{\text{оп}}$ нужно изучить зависимость D от t и определить угловой коэффициент dD/dt . Кроме того, нужно знать начальные концентрации ацетона и кислоты, а также экстинкцию йода на выбранной длине волны.

Целью работы является определение порядков реакции по реагентам и энергии активации реакции.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

– мерные колбы: на 200 мл – 1 шт., на 50 мл – 4 шт., на 100 мл – 6 шт.;

– пипетки на 1, 5 и 10 мл;

– спектрофотометр, кварцевая кювета толщиной 1 см;

– секундомер, компьютер;

– ацетон, йод, калий йодистый;

– 1,00 N раствор соляной кислоты.

Приготовление растворов

Готовят два исходных раствора:

– *раствор А* – раствор йода с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-3}$ М (готовят студенты);

– *раствор В* – раствор соляной кислоты концентрацией 1,00 N (приготовлен лаборантом).

Раствор А готовят в мерной колбе на 200 мл. Точно рассчитанную навеску йода переносят в колбу и растворяют в небольшом количестве 10 %-го раствора KI (≈ 30 % от объёма колбы), а затем приливают воду, доводя объём до 200 мл.

Из раствора А точным разбавлением водой в колбах на 50 мл готовят четыре рабочих растворов йода с концентрациями:

Номер раствора	P-1	P-2	P-3	P-4
Конц. йода, М	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$0,75 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$

Эти растворы нужны для проверки закона Бугера – Ламберта – Бера.

Для проведения кинетических опытов готовят шесть растворов.

Номер опыта	Концентрация ацетона, М	Концентрация HCl, М	Концентрация йода, М
1	0,1	0,1	$1,0 \cdot 10^{-4}$
2	0,05	0,1	$1,0 \cdot 10^{-4}$
3	0,1	0,05	$1,0 \cdot 10^{-4}$
4	0,1	0,05	$0,7 \cdot 10^{-4}$
5	0,15	0,1	$1,0 \cdot 10^{-4}$
6	0,1	0,15	$1,0 \cdot 10^{-4}$

Эти растворы готовят в колбах на 100 мл в такой последовательности:

– заполняют мерные колбы водой примерно на $3/4$, не доводя её уровень до метки;

– пипеткой добавляют в колбы рассчитанные количества растворов А и В (например, для опыта № 1 – по 10 мл).

Начало опыта

Записывают спектры растворов P-1–P-4 и раствора А. Выбирают рабочую длину волны таким образом, чтобы оптическая плотность растворов не превышала 1,0 (рекомендуемое значение $\lambda = 410$ нм). Строят график зависимости оптической плотности D от λ , определяют коэффициент экстинкции на рабочей длине волны.

Непосредственно перед началом каждого кинетического опыта:

– приливают в колбу рассчитанное количество чистого ацетона (плотность при 20 °С равна 0,7908 г/см³, м.м. = 58 г/моль), быстро перемешивают раствор, включают секундомер;

– доливают колбу водой до метки, снова перемешивают раствор;

– ополаскивают и заполняют кювету этим раствором, устанавливают её в держатель спектрофотометра и начинают измерение оптической плотности в зависимости от времени на длине волны 410 нм. Реакцию ведут до обесцвечивания раствора: $D < 0,05$.

После проведения кинетических опытов строят графики зависимости D от t и определяют величину (dD/dt) . Используя уравнение (10.12), рассчитывают во всех опытах значения $k_{\text{оп}}$. Сводят данные в таблицу и делают выводы о зависимости скорости реакции от концентрации ацетона, кислоты и йода, а также о корректности выбранного механизма. Определяют порядки реакции по ацетону, кислоте и йоду.

Для определения энергии активации $E_{\text{акт}}$ и предэкспоненциального множителя k_0 реакции йодирования ацетона проводят опыты при двух или трёх температурах в термостатированных кюветах. По найденным значениям $k_{\text{оп}}$ при разных температурах рассчитывают по уравнению Аррениуса значения $E_{\text{акт}}$ и k_0 .

Отчёт о работе должен содержать:

– сведения о начальной концентрации реагентов и температуре проведения реакции;

– результаты проверки закона БЛБ, значение рабочей длины волны и коэффициента экстинкции;

– кинетические кривые (зависимость оптической плотности от времени);

– графики, по которым определяли порядок реакции по реагентам и энергию активации;

– найденные значения порядков реакции по реагентам, энергии активации $E_{\text{акт}}$ и предэкспоненциального множителя k_0 .

10.2.3. Работа К-8. Нахождение истинной константы скорости реакции йодирования ацетона и константы равновесия протонирования ацетона. (Спектрофотометрия)

Для определения истинной константы скорости k_2 и константы равновесия протонирования ацетона выражение для скорости реакции (10.5) можно записать в виде

$$W = k_2[\text{АН}^+] = k_2\alpha C_A = k'_{\text{эфф}} C_A, \quad (10.13)$$

где $[\text{АН}^+]$ – равновесная концентрация протонированной формы ацетона, $k'_{\text{эфф}}$ – эффективная константа скорости, α – степень протонирования ацетона, равная

$$\alpha = \frac{[\text{АН}^+]}{[\text{А}] + [\text{АН}^+]}, \quad (10.14)$$

где $[\text{А}]$ – равновесная концентрация непротонированной формы ацетона. Используя уравнения (10.14) и (10.6), учитывая, что в начальный момент времени сумма $[\text{А}] + [\text{АН}^+]$ равна общей концентрации ацетона C_A , и считая концентрацию воды постоянной, легко показать, что

$$\alpha = \frac{1}{1 + 1/([\text{H}^+]K_p^{(1)})}. \quad (10.15)$$

Эффективная константа скорости с учётом (10.13) и (10.15) будет равна

$$k'_{\text{эфф}} = \alpha \cdot k_2 = \frac{k_2}{1 + 1/([\text{H}^+]K_p^{(1)})}. \quad (10.16)$$

Эффективную константу скорости $k'_{\text{эфф}}$ легко найти по графику зависимости оптической плотности раствора D от времени t , найдя производную (dD/Dt) на начальном участке графика и используя уравнение (10.13):

$$k'_{\text{эфф}} = \frac{W}{C_A} = -\frac{1}{C_A \cdot l \cdot \varepsilon} \left(\frac{dD}{dt} \right). \quad (10.17)$$

Уравнение (10.16) можно преобразовать к виду, который удобно использовать в качестве линейной анаморфозы для обработки экспериментальных данных:

$$\frac{1}{k'_{\text{эфф}}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K_p^{(1)}} \frac{1}{[\text{H}^+]}. \quad (10.18)$$

Таким образом, найдя $k'_{\text{эфф}}$ из экспериментальных данных для разных концентраций HCl, можно построить зависимость (10.18) и из параметров прямой определить k_2 и константу протонирования ацетона $K_p^{(1)}$.

Целью работы является нахождение истинной константы скорости реакции йодирования ацетона и константы равновесия протонирования ацетона.

В работе К-8 используются те же реактивы и то же оборудование, что и в работе К-7.

Экспериментальная часть

Реакцию изучают при постоянной температуре, измерение оптической плотности в зависимости от времени ведут на рабочей длине волны 350 нм.

1. Готовят растворы А и В (см. описание работы К-7).

2. Для определения коэффициента экстинкции на рабочей длине волны и проверки закона БЛБ готовят растворы йода с концентрациями:

$1,0 \cdot 10^{-5}$ М	$2,5 \cdot 10^{-5}$ М	$5,0 \cdot 10^{-5}$ М	$7,0 \cdot 10^{-5}$ М	$1,0 \cdot 10^{-4}$ М
-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------

3. Кинетические эксперименты проводят, используя растворы с концентрацией ацетона 0,1 моль/л, начальной концентрацией йода $7,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л и со следующими концентрациями HCl:

0,05 М	0,07 М	0,09 М	0,10 М	0,12 М	0,13 М	0,14 М
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Порядок приготовления рабочих растворов описан в работе К-7.

4. Ополаскивают кювету исследуемым раствором, заполняют её, устанавливают в держатель спектрофотометра и начинают измерение оптической плотности в зависимости от времени на длине волны 350 нм. Реакцию ведут до обесцвечивания раствора.

5. Строят зависимости $D = D(t)$. Определяют величину $k'_{\text{эфф}}$, используя уравнение (10.17). Далее, используя уравнение (10.18), находят значения k_2 и константу протонирования ацетона $K_p^{(1)}$ при данной температуре.

Отчёт о работе должен содержать:

- сведения о начальной концентрации реагентов и температуре проведения реакции;
- результаты проверки закона БЛБ, значение рабочей длины волны и коэффициента экстинкции;
- кинетические кривые (зависимость оптической плотности от времени);
- найденные значения k_2 и $K_p^{(1)}$.

10.2.4. Работа К-9. Определение энергии активации реакции взаимодействия персульфат-ионов с йодид-ионами. (Визуальное наблюдение)

Уравнение Аррениуса

Зависимость скорости реакции от температуры при постоянных концентрациях реагентов описывается уравнением Аррениуса

$$W = const \cdot \exp -E_a/RT ,$$

где E_a – наблюдаемая энергия активации, $const$ – предэкспоненциальный множитель, не зависящий (или слабо зависящий) от температуры.

Для простой реакции график, построенный в координатах $\ln(W)$ от $1/T$, представляет собой прямую линию, из наклона которой легко найти E_a . Эти координаты иногда называют «аррениусовыми». Для сложной реакции зависимость $\ln(W)$ от $1/T$ также может быть прямолинейной, особенно если измерения ведутся в небольшом температурном интервале, но в общем случае – это кривая линия или линия, состоящая из нескольких приблизительно прямолинейных участков с разными наклонами. Значение E_a определяется из графика, построенного в аррениусовых координатах, и рассчитывается как производная от $-R\ln(W)$ по обратной температуре. Температура, разумеется, должна быть выражена в кельвинах, а концентрация реагентов – поддерживаться постоянной. Проще всего это можно осуществить, используя метод начальных скоростей, т. е. проводя серию опытов, в которых глубина реакции невелика и одинакова. Начальные концентрации всех реагентов также не меняются от опыта к опыту, а температура варьируется.

В работе исследуется реакция персульфата калия $K_2S_2O_8$ с йодидом калия KI в водном растворе:



Данная реакция не является простой, примеры тримолекулярных реакций редки даже в газовой фазе. Если механизм реакции содержит лимитирующую стадию, наблюдаемая энергия активации может совпадать с энергией активации лимитирующей стадии. В любом случае измерение энергии активации даёт удобную численную характеристику изучаемой реакции.

В соответствии с определением скорость реакции есть

$$W = -\frac{d[K_2S_2O_8]}{dt}.$$

Если изменение концентрации персульфата за промежуток времени Δt от начала опыта до окрашивания невелико, то начальная скорость реакции W_0 может быть экспериментально определена как

$$W_0 \approx \frac{\Delta[K_2S_2O_8]}{\Delta t}.$$

В данной работе для измерения времени, за которое расходуется определённое количество персульфата, применяется следующий приём. В исходную реакцию смесь добавляют небольшое, постоянное во всех опытах количество тиосульфата натрия, который взаимодействует с образующимся I_2 и препятствует его появлению в растворе:



В момент исчерпания добавленного количества тиосульфата, в растворе обнаруживается свободный йод. Если начальные концентрации всех веществ не меняются от опыта к опыту, моменту начала окрашивания раствора будет соответствовать одно и то же значение глубины реакции.

Таким образом,

$$W_0 \sim \frac{1}{\Delta t} \sim \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

$$\Delta t \sim \exp(E_a/RT)$$

и энергия активации может быть найдена из зависимости величины Δt от температуры.

Кинетические параметры реакции могут изменяться при введении катализатора. Предлагается изучить влияние добавок ионов железа(II) к реакционной смеси на скорость реакции и энергию активации реакции.

Целью работы является определение энергии активации путём измерения температурной зависимости скорости реакции без регистрации кинетической кривой (зависимости концентрации реагентов от времени). Используемый метод позволяет визуально фиксировать достижение заданной степени превращения по изменению окраски раствора [3].

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- мерные колбы с пробками на 100 мл и на 50 мл – по 15 шт.;
- стаканчики на 100 мл – 4 шт.;
- пипетки Мора на 10 мл – 2 шт., на 20 мл – 1 шт.;
- пипетка-дозатор на 5 мл;
- термостат жидкостный;
- секундомер;

Исходные водные растворы:

- 0,09 М раствор персульфата калия;
- 0,01 М раствор тиосульфата натрия;
- 0,2 М раствор йодистого калия;
- 2 %-й раствор крахмала.

Выполнение работы

Для проведения трёх параллельных опытов (А, В, С) при температуре 25 °С готовят:

- растворы 1А, 1В, 1С (в трёх колбах на 50 мл): наливают в каждую колбу 20 мл раствора $K_2S_2O_8$;
- растворы 2А, 2В, 2С (в трёх колбах на 100 мл): наливают в каждую колбу 10 мл раствора KI + 10 мл раствора $Na_2S_2O_3$ + 5 мл раствора крахмала.

Колбы с растворами (6 шт.) термостатируют в течение 15 мин, затем раствор из колбы 1А на 50 мл переливают в колбу 2А на 100 мл, включают секундомер и перемешивают. Колбу устанавливают в термостат. Записывают время появления синего окрашивания. Повторяют опыт, используя растворы В, затем – растворы С.

Время появления синей окраски соответствует определённой глубине протекания реакции. Это время обратно пропорционально скорости реакции, если степень превращения невелика.

Рекомендуемые температуры проведения опытов – 25, 30, 35, 40, 45 °С. При каждой температуре эксперимент проводят три раза.

Все данные заносят в таблицу, строят график, из которого определяют энергию активации.

При измерении энергии активации реакции в присутствии добавок железа(II) к раствору $K_2S_2O_8$ добавляют 1 мл 0,01 М $FeSO_4$. В этом случае рекомендуемые температуры проведения опытов – 15, 20, 25, 30, 35 °С.

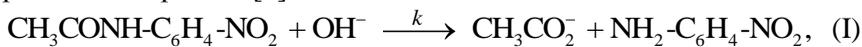
Отчёт о работе должен содержать:

- сведения о начальной концентрации реагентов и температуре проведения реакции;
- первичные данные (время появления окрашивания во всех опытах);
- графики, по которым определяли энергию активации и найденное значение энергии активации.

10.2.5. Работа К-10. Щелочной гидролиз паранитроацетанилида. (Спектрофотометрия)

Внимание! При выполнении лабораторной работы обязательно использование перчаток и защитных очков для предохранения кожи и глаз от щёлочи.

Реакция (I) щелочного гидролиза паранитроацетанилида (далее АН) сопровождается обратимой реакцией (II) диссоциации (ионизации) АН, в которой образуется анион (A^-), не вступающий в реакцию гидролиза [4]:



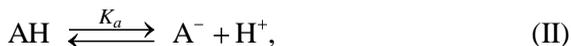
Ионизация АН по реакции (II) происходит в заметной степени только в щелочной среде при $pH > 12$. Реакция (I) имеет первый порядок по АН, порядок по гидроксил-ионам считаем неизвестным.

Цель работы состоит в определении порядка реакции (I) по гидроксил-ионам n и истинной константы скорости гидролиза паранитроацетанилида k . Предварительно необходимо найти:

– эффективную константу скорости псевдопервого порядка k_{eff} , которая входит в кинетическое уравнение, описывающее суммарный процесс образования паранитроанилина при избытке щёлочи;

– константу равновесия K_a реакции (II).

Перепишем уравнения (I) и (II) в компактном виде, обозначив паранитроанилин символом P, и учтём диссоциацию воды (III):



где $K_w = [\text{ОН}^-] \cdot [\text{H}^+]$, а константа кислотной диссоциации АН равна

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{АН}]} = K_w \frac{[\text{A}^-]}{[\text{АН}][\text{ОН}^-]}.$$

Запишем кинетическое уравнение для продукта реакции [P], предполагая первый порядок по АН:

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k[\text{ОН}^-]^n[\text{АН}]. \quad (10.19)$$

Поскольку реакция (I) не является простой, порядок реакции по гидроксил-ионам n может не совпадать со стехиометрическим коэффициентом. Чтобы получить уравнение для единственной переменной [P], нужно исключить из уравнения концентрацию [АН]. Для этого используем уравнение материального баланса и выражение для константы равновесия реакции ионизации:

$$[\text{АН}]_0 = [\text{АН}] + [\text{A}^-] + [\text{P}], \quad (10.20)$$

$$K_a = K_w \frac{[\text{A}^-]}{[\text{АН}][\text{ОН}^-]}, \quad (10.21)$$

$$[\text{A}^-] = \frac{K_a}{K_w} [\text{АН}][\text{ОН}^-] = K'_a [\text{АН}][\text{ОН}^-], \quad (10.22)$$

где $K'_a = K_a / K_w$. Подставляя (10.22) в (10.20), получаем

$$[\text{АН}]_0 = [\text{АН}] + K'_a [\text{АН}][\text{ОН}^-] + [\text{P}] = [\text{АН}] (1 + K'_a [\text{ОН}^-]) + [\text{P}].$$

Отсюда следует, что

$$\text{a) } [\text{АН}] = \frac{[\text{АН}]_0 - [\text{P}]}{1 + K'_a[\text{ОН}^-]}, \quad \text{b) } [\text{А}^-] = K'_a[\text{ОН}^-] \frac{[\text{АН}]_0 - [\text{P}]}{1 + K'_a[\text{ОН}^-]}.$$

(10.23)

Используя формулу (10.23а) исключаем из уравнения (10.19) концентрацию $[\text{АН}]$:

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k \cdot [\text{ОН}^-]^n \cdot \frac{[\text{АН}]_0 - [\text{P}]}{1 + K'_a[\text{ОН}^-]} = k \cdot \frac{[\text{ОН}^-]^n}{1 + K'_a[\text{ОН}^-]} \cdot [\text{АН}]_0 - [\text{P}].$$

Концентрация нитроанилина после окончания реакции $[\text{P}]_\infty$ равна начальной концентрации паранитроацетанилида $[\text{АН}]_0$. Поскольку в выбранных условиях опыта концентрация щёлочи достаточно велика и поэтому постоянна, можно ввести эффективную константу скорости k_{eff} и переписать уравнение (10.19) как

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_{\text{eff}} \cdot [\text{P}]_\infty - [\text{P}], \quad (10.24)$$

$$k_{\text{eff}} = k \cdot \frac{[\text{ОН}^-]^n}{1 + K'_a[\text{ОН}^-]}. \quad (10.25)$$

После интегрирования получаем

$$\ln \left(\frac{[\text{P}]_\infty - [\text{P}]_0}{[\text{P}]_\infty - [\text{P}]} \right) = k_{\text{eff}} (t - t_0). \quad (10.26)$$

Здесь $[\text{P}]_0$, $[\text{P}]_\infty$ и $[\text{P}]$ – концентрация нитроанилина в начале реакции, в конце реакции и в текущий момент времени t . В этом эксперименте начальная концентрация нитроанилина равна нулю $[\text{P}]_0 = 0$.

Нетрудно показать (см. приложение 10.1), что сходные выражения получаются для оптической плотности раствора $D(\lambda)$ ⁵:

$$\ln \left(\frac{D_\infty - D^0}{D_\infty - D} \right) = k_{\text{eff}} (t - t_0), \quad (10.27)$$

⁵ Рабочую длину волны λ обычно выбирают таким образом, чтобы изменение оптической плотности при протекании реакции было наибольшим. В данном случае используют $\lambda = 380$ нм, которая соответствует пику поглощения паранитроанилина.

$$\frac{dD}{dt} = k_{eff} \cdot D_{\infty} - D, \quad (10.28)$$

где D^0 , D_{∞} и D – значение оптической плотности раствора в начале реакции, в конце реакции и в текущий момент времени. Из этого выражения легко найти k_{eff} . Зная k_{eff} и используя уравнение (10.25), можно определить порядок реакции n . Предварительно нужно найти константу равновесия $K'_a = \frac{[A^-]}{[AH][OH^-]}$, используя зависи-

мость оптической плотности раствора от концентрации щёлочи.

Аналогичная задача решалась при выполнении лабораторной работы С-3, однако в данном случае имеется осложняющее обстоятельство, поскольку нет возможности определить оптическую плотность раствора, где АН ионизован на 100 %. Тем не менее, удаётся подобрать подходящую линейную анаморфозу для определения K'_a .

Будем исходить из того, что нами измерены: D_{\otimes} – оптическая плотность раствора АН без добавления щёлочи, в котором АН не ионизован, и D_i^0 – начальные оптические плотности 6–7 растворов АН с добавлением различного количества щёлочи, в которых паранитрацетанилид ионизован в разной степени. Нижний индекс i – это номер рабочего раствора, верхний индекс «ноль» означает, что эти значения оптической плотности определены экстраполяцией опытных данных к моменту времени $t = 0$, когда концентрация $[P] = 0$. При этом два уравнения (10.23) можно переписать в виде

$$[AH] = \frac{[AH]_0}{1 + K'_a[OH^-]}, \quad (10.29)$$

$$[A^-] = \frac{K'_a[AH]_0[OH^-]}{1 + K'_a[OH^-]}. \quad (10.30)$$

Обозначая толщину кюветы буквой l , записываем:

$$D_i^0 = \varepsilon_{AH}[AH]l + \varepsilon_{A^-}[A^-]l = \varepsilon_{AH} [AH]_0 - [A^-] l + \varepsilon_{A^-} [A^-]l,$$

$$D_i^0 = \varepsilon_{AH}[AH]_0l + \varepsilon_{A^-} - \varepsilon_{AH} [A^-]l.$$

Используя выражение (10.30) и обозначая $\varepsilon_{A^-} - \varepsilon_{AH} [AH]_0l$ буквой C , получаем:

$$D_i^0 = \varepsilon_{AH} [AH]_0 l + \varepsilon_{A^-} - \varepsilon_{AH} [AH]_0 l \frac{K'_a [OH^-]}{1 + K'_a [OH^-]},$$

$$D_i^0 = D_\infty + C \cdot \frac{K'_a [OH^-]}{1 + K'_a [OH^-]},$$

$$D_i^0 - D_\infty = \Delta D = +C \cdot \frac{K'_a [OH^-]}{1 + K'_a [OH^-]}. \quad (10.31)$$

Учтено, что $\varepsilon_{AH} [AH]_0 l = D_\infty$. Отсюда следует

$$\frac{1}{\Delta D} = \frac{1}{C} + \frac{1}{C \cdot K'_a} \cdot \frac{1}{[OH^-]}. \quad (10.32)$$

График, построенный в координатах $(1/\Delta D)$ от $1/[OH^-]$ для серии опытов с различной концентрацией щёлочи, позволяет найти K'_a .

При использовании уравнения (10.27) для нахождения величин k_{eff} при каждой концентрации щёлочи необходимо значение D_∞ . Оно может быть получено при измерении оптической плотности в течение продолжительного времени (3–4 часов) или более быстро путём проведения реакции при повышенной температуре, например, при 70–80 °С. Перед измерением D_∞ раствор должен быть охлаждён до температуры, при которой делались кинетические измерения.

Для определения k_{eff} дифференциальным методом не требуется знания D_∞ . Используется уравнение (10.28), записанное в виде

$$\frac{dD}{dt} = k_{eff} D_\infty - k_{eff} D = const - k_{eff} D$$

Применяя этот метод, необходимо вычислить производную dD/dt , построить зависимость dD/dt от D и из её наклона определить константу k_{eff} . Этот метод удобен, но применим только, если степень превращения не слишком мала.

Таким образом, при обработке экспериментальных данных нужно найти:

- k_{eff} , используя уравнение (10.27) или (10.28);
- K'_a , используя уравнение (10.32);

– порядок реакции по $[\text{OH}^-]$, применяя уравнение (10.25), преобразованное к виду

$$\ln k_{\text{eff}} + 1 + K'_a[\text{OH}^-] = \ln(k) + n \ln[\text{OH}^-]. \quad (10.33)$$

В последнюю очередь по уравнению (10.25) находится истинная константа скорости k .

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- мерные колбы: на 100 мл – 1 шт., на 50 мл – 8 шт.;
- пипетки: на 10 мл – 2 шт., на 20 мл – 1 шт.;
- спектрофотометр, кювета толщиной 1 см;
- секундомер, компьютер;
- паранитроацетанилид;
- этиловый спирт (10 мл);
- 2 М раствор NaCl (300 мл);
- 2 N раствор NaOH (100 мл).

Измерение оптической плотности производится во всех опытах на длине волны, соответствующей максимуму поглощения продукта реакции – паранитроанилина.

Приготовление исходного раствора паранитроацетанилида АН

Навеску АН (12,6 мг) поместите в мерную колбу ёмкостью 100 мл, добавьте 10 мл этилового спирта. После полного растворения навески (можно подогреть колбу на водяной бане до температуры не более 70 °С) охладите раствор и доведите его объём до метки дистиллированной водой. Концентрация АН в этом растворе равна $7 \cdot 10^{-4}$ М.

Подготовка спектрофотометра к записи в режиме «кинетика»

После включения и прогрева спектрофотометра выберите режим работы – «кинетика», задайте условия регистрации: длину волны $\lambda = 380$ нм, время записи кинетики – около 6000 с (100 мин), периодичность регистрации 30 с и другие требуемые параметры. Если реакция проводится в термостатируемой кювете при температуре 40–50 °С время записи можно выбрать ориентировочно 50 мин. Выполните коррекцию базовой линии.

Приготовление рабочих растворов. Запись кинетических кривых

Состав рабочих растворов № 1–7 для проведения кинетических измерений указан в табл. 10.1. Объем каждого рабочего раствора равен 50 мл.

Таблица 10.1

Состав рабочих растворов

Номер рабочего раствора	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора NaOH, мл	2,5	5	7,5	10	12,5	20	30	0
Объем раствора АН, мл	5	5	5	5	5	5	5	5
Объем раствора NaCl	42,5	40	37,5	35	32,5	25	15	45

Рабочие растворы готовят в мерных колбах на 50 мл. Пипеткой наливают в колбу требуемое количество раствора NaOH, доводят раствором NaCl до объема ≈ 40 мл, добавляют 5 мл раствора АН, включают секундомер и взбалтывают. Доводят раствором NaCl до метки, перемешивают.

Заполняют кювету, устанавливают её в кюветное отделение спектрофотометра, включают запись кинетики, записывают время, прошедшее от начала реакции до начала регистрации кинетики. Целесообразно во всех опытах выбирать это время равным 1 мин.

Рабочий раствор 8 не содержит щёлочи, реакция гидролиза в нём не идёт. В мерную колбу ёмкостью 50 мл поместите 5 мл раствора АН, доведите до метки 2 М раствором NaCl. Измерьте оптическую плотность этого раствора, которая обозначена как D_{\otimes} (см. уравнения (10.29)–(10.31)).

После окончания работы тщательно промойте кювету дистиллированной водой.

Расчёты

1. Постройте графики зависимости D от t для всех опытов.
2. Найдите константы k_{eff} для каждой концентрации щёлочи, используя уравнения (10.27) и/или (10.28). В последнем случае потребуется построить графики зависимости dD/dt от t и dD/dt от D .
3. Экстраполицией зависимостей $D(t)$ к $t = 0$ найдите для каждого опыта начальные значения оптической плотности D_i^0 .

4. Вычислите $\Delta D = D_i^0 - D_{\infty}$, т. е. вычтите оптическую плотность раствора, который не содержит щёлочи.

5. Постройте график зависимости $1/\Delta D$ от $1/[\text{OH}^-]$ (см. (10.32)). Определите K'_a , константу равновесия K_a и pK_a . ($K_a = K'_a \cdot K_w$).

6. Постройте зависимость $\ln k_{\text{eff}} / (1 + K'_a[\text{OH}^-])$ от $\ln[\text{OH}^-]$ (см. уравнение (10.33)).

7. Рассчитайте порядок реакции по гидроксил-ионам n и константу скорости реакции k .

Отчёт о работе должен содержать:

– сведения о начальной концентрации реагентов и температуре проведения реакции;

– состав рабочих растворов (табл. 10.1);

– найденные значения порядка реакции по гидроксил-ионам n и константу скорости реакции k .

– графики, указанные в предыдущем разделе «расчёты», и результаты их обработки.

Контрольные вопросы

1. Прямая и обратная задача химической кинетики. Найдите решение прямой кинетической задачи для мономолекулярной обратимой реакции.

2. Приближённые методы решения системы кинетических уравнений для сложных реакций. Квазиравновесное и квазистационарное приближение.

3. Механизм реакции, изучаемой в лабораторной работе.

4. Каковы возможные значения (диапазон изменения) наблюдаемой энергии активации? Ответ поясните.

5. Дана зависимость начальной скорости реакции от концентрации реагента, при этом концентрации остальных веществ постоянны. Как найти порядок реакции по этому реагенту?

К работам К-7 и К-8

6. При какой концентрации йода начнутся заметные отклонения порядка реакции по йоду от нулевого? Константы скорости стадий и $[\text{H}_3\text{O}^+]$ считать известными.

7. Рассмотрите механизм, в котором первые две стадии являются равновесными, стадия образования продукта – лимитирующей. Предскажите порядок реакции по реагентам.

К работе К-9

8. Поясните предлагаемый способ определения энергии активации. Зачем нужен тиосульфат в составе реакционной смеси?

К работе К-10

9. Цель работы. Какие величины необходимо определить при выполнении работы?

10. Вывод соотношения (10.26).

11. Вывод соотношения (10.27).

12. Зачем нужен рабочий раствор 8?

Библиографический список

1. *Еремин Е. Н.* Основы химической кинетики. 2-е изд. М.: Высш. шк., 1976

2. *Талзи Е. П., Некипелов В. М., Замараев К. И.* Изучение спектроскопическими методами кинетики и механизма реакций образования оснований Шиффа в координационной сфере переходных металлов // Журнал физической химии. 1984. Т. 58. Вып. 2. С. 273–291.

3. *Scott P. R.* How catalysts work – or don't? // Education in chemistry, 1995. P. 111. may.

4. *Pollack R. V., Bender M. L.* The Alkaline Hydrolysis of p-Nitroacetanilide and p-Formylacetanilide // J. Am. Chem. Soc. Vol. 92. P. 7190, 1970.

Приложение 10.1

Вывод соотношения (10.27)

Оптическая плотность раствора, в котором протекает реакция гидролиза АН, в момент времени t равна

$$\begin{aligned}
D &= \varepsilon_p [P]l + \varepsilon_{AH} [AH]l + \varepsilon_{A^-} [A^-]l = \\
&= \varepsilon_p [P]l + \varepsilon_{AH} \frac{[AH]_0 - [P]}{1 + K'_a [OH^-]} l + \varepsilon_{A^-} K'_a [OH^-] \frac{[AH]_0 - [P]}{1 + K'_a [OH^-]} l = \\
&= \varepsilon_p [P]l + \left(\frac{\varepsilon_{AH}}{1 + K'_a [OH^-]} + \frac{\varepsilon_{A^-} K'_a [OH^-]}{1 + K'_a [OH^-]} \right) [AH]_0 - [P] l = \\
&= \varepsilon_p [P]l + E [AH]_0 - [P] l = E[AH]_0 l + \varepsilon_p - E [P]l,
\end{aligned}$$

где $E = \left(\frac{\varepsilon_{AH}}{1 + K'_a [OH^-]} + \frac{\varepsilon_{A^-} K'_a [OH^-]}{1 + K'_a [OH^-]} \right)$. Напомним, что $[P]$ – это

концентрация нитроанилина в момент времени t .

Из уравнения

$$D = E[AH]_0 l + \varepsilon_p - E [P]l$$

следует, что

$$[P] = \frac{D - E[AH]_0 l}{\varepsilon_p - E l}. \quad (10.34)$$

Связь величин $[P]$ и D , задаваемая уравнением (10.34), верна в любой момент времени t , в том числе при $t = 0$ и $t = \infty$. Поэтому, подставив выражение (10.34) в уравнение (10.26), получаем соотношение (10.27):

$$\ln \left(\frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D} \right) = k_{eff} (t - t_0),$$

которое и требовалось вывести.

11. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА

11.1. Уравнение Бренстеда – Бьеррума. Солевой эффект

Основное уравнение теории активированного комплекса в его термодинамической формулировке записывается как

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{1}{C_0^{n-1}} \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right), \quad (11.1)$$

где k – константа скорости, k_B – постоянная Больцмана, C_0 – стандартная концентрация (1 М), n – молекулярность реакции, ΔG_0^\ddagger – стандартная энергия Гиббса активации реакции.

Учёт неспецифической сольватации ионов в растворах электролитов, в том числе учёт влияния ионной силы, приводит к дополнительным вкладам в энергию Гиббса реагирующих заряженных частиц, которые выражаются через их коэффициенты активности γ_i :

$$\Delta_S G_i = RT \ln \gamma_i. \quad (11.2)$$

В результате в выражении для константы скорости бимолекулярной реакции появляется дополнительный множитель:

$$k = \left[\frac{k_B T}{h} \frac{1}{C_0} \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right) \right] \cdot \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \right) = k_0 \cdot \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \right), \quad (11.3)$$

где k_0 – константа скорости реакции в среде, для которой коэффициенты активности исходных частиц и активированного комплекса равны единице.

Соотношение (11.3), известное как *уравнение Бренстеда – Бьеррума*, сводит задачу учёта влияния среды к определению коэффициентов активности исходных веществ и активированного комплекса. В случае растворов электролитов основными учитываемыми характеристиками среды являются её диэлектрическая проницаемость и ионная сила. Влияние ионной силы раствора на константу скорости реакции носит название первичного солевого эффекта [1].

В разбавленных растворах зависимость коэффициента активности иона от ионной силы описывается предельным законом Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -AZ_i^2 \sqrt{I}, \quad I = \frac{1}{2} \sum_j C_j Z_j^2, \quad (11.4)$$

где Z_i – заряд иона, для которого рассчитывается коэффициент активности, I – ионная сила раствора (моль/л), A – коэффициент, зависящий от свойств растворителя и приблизительно равный 0,509 для воды при 25 °С. Суммирование по j ведётся по произведениям концентраций на заряды всех ионов, присутствующих в растворе.

Применение уравнений (11.3) и (11.4) для случая взаимодействия в растворе двух ионов с учётом того, что заряд активированного комплекса принимается равным $Z_1 + Z_2$, приводит к выражению

$$\lg k = \lg k_0 + 2Z_1Z_2A\sqrt{I} \approx \lg k_0 + Z_1Z_2\sqrt{I}. \quad (11.5)$$

Следует отметить, что уравнение (11.4) хорошо описывает зависимость коэффициентов активности ионов от ионной силы в достаточно разбавленных растворах, в которых $I < 0,05$ моль/л. Это так называемое первое приближение теории Дебая – Хюккеля.

Второе приближение теории выполняется в более широком диапазоне значений ионной силы:

$$\lg \gamma_i = -\frac{Z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}. \quad (11.6)$$

Здесь B – параметр, который зависит от температуры и природы растворителя, a – минимальное расстояние, на которое могут сблизиться центры катионов и анионов. В водных растворах при 25 °С произведение aB близко к $1 \text{ М}^{-1/2}$. Зависимость, описываемая уравнением (11.6), называют *вторым приближением теории Дебая – Хюккеля*.

С учётом (11.6) уравнение Бренстеда – Бьеррума (11.3) можно представить в следующем виде:

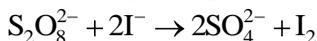
$$\lg k = \lg k_0 + Z_1Z_2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (11.7)$$

Уравнение (11.7) выполняется в ряде случаев до значений ионной силы порядка 1 моль/л.

11.2. Лабораторные работы

11.2.1. Работа К-11. Влияние ионной силы раствора на кинетику реакции взаимодействия персульфат-ионов с йодид-ионами. (*Спектрофотометрия*)

Механизм реакции между персульфат- и йодид-ионами



можно представить в виде следующей совокупности стадий:

- 1) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{I}^- \rightarrow \overset{\cdot}{\text{S}}\text{O}_4^- + \text{SO}_4^{2-} + \overset{\cdot}{\text{I}}$ (медленно),
- 2) $\overset{\cdot}{\text{S}}\text{O}_4^- + \text{I}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \overset{\cdot}{\text{I}}$ (быстро),



Как видно из приведённого механизма, скорость реакции будет определяться скоростью первой лимитирующей стадии процесса. Поскольку в лимитирующей стадии реакции протекает взаимодействие между двух- и однозарядными ионами, общая скорость процесса должна зависеть от ионной силы раствора.

Целью работы является экспериментальное определение произведения зарядов частиц, взаимодействующих в лимитирующей стадии реакции.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- мерные колбы: на 50 мл – 4 шт., на 200 мл – 1 шт.;
- микропипетка на 200 мкл регулируемого объёма;
- мерные пипетки на 2 и 5 мл;
- мерная бюретка на 20–25 мл;
- стеклянные палочки для перемешивания – 2 шт.;
- спектрофотометр, кварцевая кювета толщиной 1 см.

Исходные водные растворы:

- 0,13 М раствор KI (50 мл);
- 0,13 М раствор $K_2S_2O_8$ (50 мл);
- 0,2 М раствор KCl (200 мл).

Подготовка спектрофотометра к записи кинетики

После включения и прогрева спектрофотометра выберите режим работы «кинетика», задайте условия регистрации: длина волны $\lambda = 350$ нм (максимум поглощения частицы I_3^-), время записи кинетики, периодичность регистрации или число точек и другие требуемые параметры. Коэффициент экстинкции частицы I_3^- на длине волны 350 нм равен $2,5 \cdot 10^4$ л/(моль·см). Установите в кюветное отделение кювету с чистой водой и выполните коррекцию базовой линии.

Работу выполняют при комнатной температуре в течение одного занятия.

Приготовление рабочих растворов и начало измерений

Непосредственно перед проведением измерения оптической плотности в колбу на 50 мл добавляют:

- 1,0 мл раствора КJ;
- от 0 до 20,0 мл (с шагом 1 мл) раствора хлорида калия.

Объём раствора доводят до 50 мл и тщательно перемешивают. Отбирают с помощью мерной пипетки 3,0 мл приготовленного раствора и вводят его в оптическую кювету (толщина 1 см). Устанавливают кювету с раствором в кюветное отделение спектрофотометра и добавляют с помощью микропипетки при перемешивании стеклянной палочкой 120 мкл раствора персульфата калия. Сразу после этого начинают регистрацию оптической плотности раствора.

По наклону начального участка кинетической кривой находят скорость изменения оптической плотности. Используя указанное выше значение экстинкции I_3 , рассчитывают константу скорости реакции k .

При протекании реакции на небольшую глубину и одинаковых начальных условиях всех опытов (за исключением концентрации КСl) константа скорости должна быть пропорциональна скорости реакции и, следовательно, скорости роста оптической плотности. Поскольку в дальнейшем необходимо определить только наклон зависимости $\lg(k)$ от \sqrt{I} , допустимо приводить значения констант скорости в произвольных единицах.

Все результаты заносят в табл. 11.1 и 11.2.

Таблица 11.1

Исходные растворы. Концентрации персульфата калия и йодида калия равны _____ и _____ моль/л, соответственно

Раствор №	Добавлено КСl, мл	Концентрация КСl, моль/л	I
1	0		
2	2		
...	...		

Результаты измерений

№ опыта	KCl, моль/л	k произв. ед.	I	$\lg(k/k_0)$	\sqrt{I}	$\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$

Обработка результатов измерений

После окончания записи сохраните полученные кинетические кривые. Постройте график зависимости $\lg(k)$ от \sqrt{I} . Постройте график, соответствующий второму приближению теории Дебая – Хюккеля. Из вида графика сделайте вывод о применимости первого и второго приближения теории.

Используя эти графики, рассчитайте произведение зарядов реагирующих частиц. Сравните полученное значение с ожидаемым, сделайте вывод о справедливости предполагаемого механизма реакции.

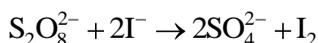
Отчёт о работе должен содержать:

- таблицы 11.1 и 11.2;
- кинетические кривые (зависимость оптической плотности от времени);
- график зависимости $\lg(k)$ от \sqrt{I} и график, соответствующий второму приближению теории Дебая – Хюккеля;
- найденное значение произведения зарядов реагирующих частиц.

11.2.2. Работа К-12. Влияние ионной силы раствора на кинетику реакции взаимодействия персульфат-ионов с йодид-ионами. (Визуальное наблюдение)

Работа К-12 аналогична работе К-11, но методически более проста. Единственным устройством, используемым для определения скорости реакции, является секундомер. При подготовке к выполнению работы нужно прочесть п. 11.1 данной главы и вводную часть описания работы К-11.

В ходе выполнения работы необходимо провести серию опытов и изучить зависимость начальной скорости реакции



от ионной силы рабочего раствора. Для этого измеряется время протекания реакции на определённую глубину. Условия проведения реакции выбирают таким образом, чтобы степень превращения в период наблюдений была мала.

Пусть W – скорость реакции, a и $(a - x)$ – начальная и текущая концентрации $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, b и $(b - 2x)$ – начальная и текущая концентрации I^- , n_a и n_b – порядки реакции по соответствующим веществам. Тогда

$$W = k(a - x)^{n_a} (b - 2x)^{n_b}.$$

Ясно, что при фиксированном x и постоянных a и b

$$W = k \cdot \text{const}.$$

Поскольку в формулы (11.5) и (11.7) входит только отношение констант скорости, измеренных при различной ионной силе, то для достижения цели работы достаточно измерить начальную скорость реакции W_0 как функцию ионной силы раствора, и нет необходимости вычислять абсолютное значение k .

В данной работе для измерения времени, за которое расходуется определённое количество персульфата, применяется следующий приём. В исходную реакционную смесь добавляют небольшое постоянное во всех опытах количество тиосульфата натрия, который взаимодействует с образующимся I_2 и препятствует его появлению в растворе:



В момент исчерпания добавленного количества тиосульфата в растворе обнаруживается свободный йод. Если начальные концентрации всех веществ не меняются от опыта к опыту, то моменту времени, когда начинается окрашивание раствора, будет соответствовать одно и то же значение глубины реакции, а скорость реакции будет обратно пропорциональна интервалу времени Δt до начала окрашивания:

$$W_0 \approx \frac{\Delta[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]}{\Delta t}.$$

Целью работы является экспериментальное определение произведения зарядов частиц, взаимодействующих в лимитирующей стадии реакции.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- мерные колбы на 50 мл – 11 шт.;
- стаканчики на 50 мл – 5 шт.;
- градуированные пипетки на 5 мл – 2 шт.;
- пипетки Мора на 10 и 20 мл – по 1 шт.;
- секундомеры – 3 шт.

Исходные водные растворы:

- 0,01 М раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (50 мл);
- 0,13 М раствор $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (50 мл);
- 0,20 М раствор KCl (200 мл);
- 0,13 М раствор KI (50 мл);
- раствор крахмала.

Приготовление рабочих растворов

При выполнении лабораторной работы целесообразно делать четыре серии опытов, в каждой серии готовить три рабочих раствора с различной ионной силой. При приготовлении этих трёх рабочих растворов в три мерные колбы на 50 мл добавляют следующие количества исходных растворов:

- раствор 1 (тиосульфат натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) – по 1 мл;
- раствор 5 (калий йодистый, KI) – по 4 мл;
- раствор 3 (крахмал) – по 2 мл;
- раствор 4 (KCl) – 0 до 20 мл в соответствии с табл. 11.3;
- воду до общего объёма примерно 45 мл (не до метки!).

Таблица 11.3

Количество раствора 4 (KCl), добавляемого в рабочие растворы

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Серия	1 серия			2 серия			3 серия			4 серия	
Мл раствора 4	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20

Начало измерений

Непосредственно перед началом опыта в колбы с подготовленными рабочими растворами поочерёдно добавляют по 4 мл раствора 2 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). После добавления $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ включают первый

секундомер, доводят водой до метки, колбу закрывают пробкой и перемешивают раствор. Повторяют то же самое со второй и третьей колбами в текущей серии.

Заметив начало окрашивания раствора, нужно выключить соответствующий секундомер и записать его показания. После того, как окрасились все три раствора, переходят к подготовке следующей серии опытов. В первой серии время от начала опыта до появления окрашивания может составлять от 10 до 15 мин. По мере увеличения концентрации КСl время опытов будет сокращаться.

Обработка результатов измерений

Пересчитывают концентрации растворов в моль/л. Зная количество добавленного тиосульфата и время начала окрашивания, рассчитывают начальную скорость реакции W_0 . Поскольку глубина реакции невелика, можно считать, что концентрации реагентов мало меняются и начальная скорость реакции W_0 пропорциональна константе скорости k . Полученные данные заносят в табл. 11.4.

Таблица 11.4

Обработка результатов измерений

№ опыта	Δt	W_0	$\lg(W_0)$	\sqrt{I}	$\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$

По данным таблицы нужно построить график зависимости $\lg(W_0)$ от \sqrt{I} . Из вида графика сделать вывод о применимости первого приближения теории Дебая – Хюккеля. При наличии отклонения графика от линейности при высоких концентрациях необходимо применить второе приближение теории.

Обработка результатов проводится с использованием в качестве анаморфозы уравнения Бренстеда – Бьеррума в виде (11.5) или (11.7).

Рассчитать произведение зарядов реагирующих частиц. Учитывая величину и знак этого произведения, сделать вывод о справедливости предполагаемого механизма реакции.

Отчёт о работе должен содержать:

- сведения о начальной концентрации реагентов;
- таблицы 11.3 и 11.4;

- график зависимости $\lg(k)$ от \sqrt{I} и график, соответствующий второму приближению теории Дебая – Хюккеля;
- найденное значение произведения зарядов реагирующих частиц.

11.2.3. Работа К-13. Солевой эффект в реакции сольволиза красителей трифенилметанового ряда. (Спектрофотометрия)

Удобными объектами для изучения первичного солевого эффекта служат красители трифенилметанового ряда, например, кристаллический фиолетовый (I) и метиловый фиолетовый (II), которые в водных растворах диссоциируют с образованием катионов R^+ и Cl^- , а при взаимодействии с водными растворами щелочей дают бесцветные спирты [2].

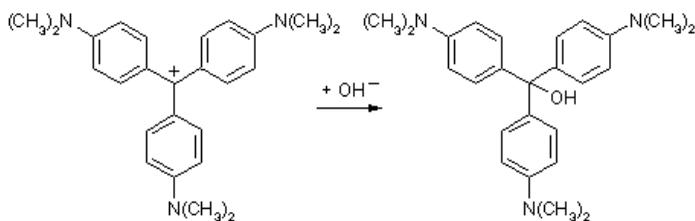


Рис. 11.1. Взаимодействие красителя кристаллического фиолетового со щёлочью

Изучаемая бимолекулярная реакция, протекающая в условиях значительного избытка щёлочи, имеет псевдопервый порядок:



$$-\frac{d[R^+]}{dt} = k_2[R^+][OH^-].$$

Если $[OH^-] \gg [R^+]$, то $k_2[OH^-] = k_1 \approx const$:

$$\ln \frac{[R^+]_0}{[R^+]} = k_2[OH^-]t = k_1t.$$

Если продукт реакции не поглощает свет на рабочей длине волны, для оптической плотности раствора получаем:

$$\ln \frac{D_0}{D} = k_2[OH^-]t = k_1t, \quad (11.8)$$

где D_0 – начальное значение оптической плотности.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- мерные колбы на 100 мл – 9 шт.;
- спектрофотометр, кювета толщиной 5 мм;
- секундомер;
- $5 \cdot 10^{-4}$ М раствор красителя I или II (100 мл);
- $5 \cdot 10^{-2}$ N раствор NaOH (200 мл);
- 1,0 М раствор Na_2SO_4 (250 мл).

При работе с красителями соблюдайте осторожность, поскольку они оставляют трудно смываемые пятна. После каждого измерения промывайте кювету хромовой смесью и несколько раз дистиллированной водой, так как вещество адсорбируется на стекле.

Для обоих красителей измерение оптической плотности выполняется на $\lambda = 590$ нм. Нужно заранее включить спектрофотометр, перейти в режим регистрации кинетики и задать метод, т. е. совокупность настроек: длину волны, интервал между точками (30 с) и другие параметры, установить в держатель кювету с водой и выполнить коррекцию базовой линии.

Опыт 1. В мерную колбу на 100 мл поместите 5 мл раствора красителя. Добавьте 4 мл раствора Na_2SO_4 , доведите водой до объёма 80 мл. Добавьте 4 мл раствора NaOH. Включите секундомер, доведите водой до метки, перемешайте. Используя кювету 5 мм измеряйте оптическую плотность через каждые 30 с до тех пор, пока оптическая плотность не уменьшится вдвое. Полученные результаты занесите в табл. 11.5. Значение D_0 определите в параллельном опыте с пробой, приготовленной аналогично, но без добавления щёлочи.

Таблица 11.5

Результаты опыта № ____, $[\text{OH}^-] =$ __ М, ионная сила $I =$ __

$t, \text{с}$	D	$\ln(D_0/D)$

Опыты 2–4. Повторите опыт, последовательно добавляя вместо 10 мл раствора NaOH 12, 16, 20 мл раствора NaOH. По результатам опытов 1–4, используя уравнение (11.8), постройте графики зависимости $\ln(D_0/D)$ от времени. Определите значения k_1 при разных концентрациях щёлочи. Рассчитайте для каждого значения

$[\text{OH}^-]$ величину константы скорости k_2 , найдите среднее значение k_2 .

Заполните табл. 11.6, постройте зависимости $\ln(k_1)$ от $\ln[\text{OH}^-]$, подтвердите первый порядок реакции по щёлочи.

Таблица 11.6

Результаты опытов 1–4.

№ опыта	$[\text{OH}^-]$, М	k_1	$\ln[\text{OH}^-]$	$\ln(k_1)$

Опыты 5–9. Повторите опыт 1, последовательно добавляя в мерную колбу вместо 4 мл раствора Na_2SO_4 9; 16; 25; 36 и 49 мл раствора Na_2SO_4 . Результаты занесите в табл. 11.5, постройте зависимости $\ln(D_0/D)$ от времени, определите значения k_1 и k_2 .

Вычислите значения ионной силы I растворов в опытах 1 и 5–9. Занесите значения I и k_2 в табл. 11.7. Постройте зависимость $\lg(k_2)$ от \sqrt{I} и от $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$. Сделайте вывод о выполнении первого и второго приближения теории Дебая – Хюккеля в данном случае. Найдите значение k_2 при нулевой ионной силе.

Рассчитайте произведение зарядов реагирующих частиц, используя уравнения Бренстеда – Бьеррума в виде (11.5) или (11.7). Учтявая величину и знак этого произведения, сделайте вывод о справедливости предполагаемого механизма реакции.

Таблица 11.7

Результаты опытов 1 и 5–9. $[\text{OH}^-] = \underline{\quad}$ М

№ опыта	I	\sqrt{I}	$\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	k_2	$\lg(k_2)$

Отчёт о работе должен содержать:

- сведения о начальной концентрации реагентов;
- кинетические кривые (в координатах $\ln(D_0/D)$ – время);
- результаты опытов 1–4 (графики, порядок реакции по NaOH , значения констант скорости k_1 и k_2);
- результаты опытов 1, 5–9 (табл. 11.7 и графики);
- найденное значение произведения зарядов реагирующих частиц.

Контрольные вопросы

1. Влияние среды на скорость элементарной химической реакции. Первичный солевой эффект.
2. Объясните с точки зрения теории о влиянии среды на скорость химической реакции результаты лабораторной работы. Сделайте вывод о применимости этой теории.
3. Каким образом изменяется ионная сила раствора в ходе реакции между персульфат-ионами и йодид-ионами?
4. Какие ещё виды влияния среды на скорость элементарной химической реакции вы знаете?
5. Останется ли справедливым уравнение (11.4), если в нём вместо десятичного логарифма написать натуральный логарифм?
6. Выведите уравнение (11.5) исходя из уравнений (11.3) и (11.4).

Библиографический список

1. Гаммет Л. Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций. М.: Мир, 1972.
2. Turgeon J. C., Zaller V. K. The Kinetics of the Formation of the Carbinol of Crystal Violet // J. Am. Chem. Soc. Vol. 74(23). P. 5988, 1952.

12. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА

12.1. Основное уравнение теории активированного комплекса

Теория активированного комплекса исходит из следующей модели [1]. Исходная частица (в случае мономолекулярной реакции) или частицы (в случае бимолекулярной реакции) по пути к продукту проходят через состояние, называемое активированным комплексом (A...B). Скорость бимолекулярной реакции



может быть выражена через константу скорости второго порядка k_2 или через константу скорости стадии приводящей к образованию продукта k_p и константу равновесия K_C . Будем считать, что размерность концентрации $[1/V]$, например, [молекула/см³].

$$W = k_2[A][B] = k_p[A...B] = k_p K_C [A][B]. \quad (12.1)$$

Константа скорости k_2 может быть найдена как

$$k_2 = k_p K_C = k_p \frac{N_{A...B}/V}{N_A/V \cdot N_B/V} = k_p K_N \frac{V^2}{V}.$$

Константа равновесия K_N может быть рассчитана методами статистической физики:

$$K_N = \frac{q_{A...B}}{q_A \cdot q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (12.2)$$

где q_i – статсуммы, E_0 – разность энергий нулевых колебаний. Таким образом, получаем

$$k_2 = k_p \frac{(q_{A...B}/V)}{(q_A/V)(q_B/V)} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (12.3)$$

Поскольку любая частица в газе имеет три поступательные степени свободы, удобно разделить на объём именно поступательные вклады q_{tr} в статсуммы каждой частицы

$$q_{tr} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V; \quad q_{tr}/V = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}.$$

Чтобы не вводить лишних обозначений уравнение (12.3) часто записывают как

$$k_2 = k_p \frac{q_{A...B}}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (12.4)$$

При этом входящие в него «статсуммы» q_i – это статсуммы делённые на объём. Они имеют размерность $[1/\text{см}^3]$, в результате этого получается правильная размерность константы скорости k_2 : $[\text{см}^3/\text{с}]$.

При расчёте константы k_2 вклад от одной из степеней свободы активированного комплекса (A...B) должен быть рассмотрен особо. Речь идёт о степени свободы, которая соответствует движению по координате реакции. Что это такое – проще понять на примере мономолекулярной реакции распада молекулы с разрывом одной слабой связи:



Колебание, связанное с растяжением слабой связи А–В, превращается в поступательное движение двух фрагментов, образовавшихся при распаде молекулы. Обозначим колебательную статсумму

этой особой степени свободы активированного комплекса символом q_v , а всю остальную статсумму активированного комплекса – символом q^\ddagger . Колебательная статсумма, при условии, что частота колебаний достаточно мала и $h\nu/k_B T \ll 1$, может быть рассчитана как

$$q_v = \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right)^{-1} = \left(1 + \frac{h\nu}{k_B T} \right)^{-1} = \frac{k_B T}{h\nu},$$

где k_B – постоянная Больцмана. Поэтому формула для константы скорости k_1 мономолекулярной реакции, аналогичная формуле (12.4), запишется как

$$k_1 = k_p \frac{q_v \cdot q^\ddagger}{q_{AB}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = k_p \frac{k_B T}{h\nu} \frac{q^\ddagger}{q_{AB}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right).$$

Если допустить, что частота колебаний ν слабой связи А–В близка к константе скорости её распада k_p , то

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{q_{AB}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right).$$

Для бимолекулярной реакции получается похожее выражение:

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right).$$

Эти упрощённые рассуждения, приводящие к основному уравнению теории активированного комплекса, позволяют проследить общую логику его вывода.

12.2. Кинетический изотопный эффект

Если в молекуле реагирующего вещества заменить один из атомов на его изотоп, то константа скорости реакции изменится. Это явление называют кинетическим изотопным эффектом (КИЭ). Величина КИЭ при замещении протия (H) на дейтерий (D) в молекулах реагента – это отношение констант скорости k_H/k_D . Каждая из констант может быть рассчитана с использованием основной формулы теории активированного комплекса.

$$k_{(H,D)} = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q^\ddagger}{q_\sigma q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right); \quad q = q_{tr} \cdot q_{rot} \cdot q_{vib}, \quad (12.5)$$

где k – константа скорости ($M^{-1}c^{-1}$), k_B – постоянная Больцмана, q^\ddagger – статсумма активированного комплекса, q_σ и q_B – статсуммы реагентов (см. ниже рис. 12.2), E_0 – истинная энергия активации. Индексы q_{tr} , q_{rot} и q_{vib} относятся к поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы.

В дальнейшем нас будет интересовать изотопный эффект связанный с разрывом связи С–Н в большой многоатомной молекуле (см. рис. 12.2). Очевидно, что в таком случае при изотопном замещении С–Н на С–D практически не меняются массы и моменты инерции молекулы (σ -комплекса) и активированного комплекса [$\sigma \cdots B$]. Поэтому при расчёте КИЭ сократятся их поступательные и вращательные статсуммы, а также поступательные и вращательные статсуммы активированных комплексов:

$$\left[\left(\frac{q^\ddagger}{q_\sigma q_B} \right)_{tr}^H / \left(\frac{q^\ddagger}{q_\sigma q_B} \right)_{tr}^D \right] = 1; \quad \left[\left(\frac{q^\ddagger}{q_\sigma q_B} \right)_{rot}^H / \left(\frac{q^\ddagger}{q_\sigma q_B} \right)_{rot}^D \right] = 1.$$

Из всей комбинации колебательных статсумм, несомненно, сохранится отношение статсумм, относящееся к колебаниям разрываемых связей С–Н и С–D, которые превращаются в движение по координате реакции и отсутствуют в активированном комплексе:

$$\left(\frac{q_\sigma^D}{q_\sigma^H} \right)_{vib} = \frac{1 - \exp -hv_{C-H}/k_B T}{1 - \exp -hv_{C-D}/k_B T}.$$

Однако при комнатной температуре обе эти статсуммы сами по себе близки к единице, поэтому их учёт не приводит к появлению заметного вклада в КИЭ.

В этой ситуации основной вклад в КИЭ будет вносить различие в частотах нулевых колебаний связей С–Н и С–D, т. е. экспоненциальный член уравнения (12.5):

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp -(E_{0H} - E_{0D}) / RT .$$

На рис. 12.1 показан типичный вид зависимости энергии системы от длины связи С–Н. Будем считать, что изотопное замещение не изменяет ни эту зависимость, ни глубину потенциальной ямы A .

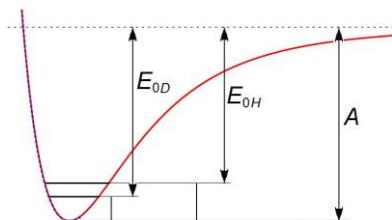


Рис. 12.1. Профиль потенциальной энергии и положение уровня нулевых колебаний для связей С–Н и С–D. По оси X отложено расстояние С–Н(D)

Поскольку энергия активации E_0 – это глубина потенциальной ямы, отсчитываемая не от её дна, а от уровня нулевых колебаний, то энергия активации реакции при использовании дейтерированного реагента E_{0D} больше, чем энергия активации E_{0H} , а $k_D < k_H$:

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp \left[-\frac{(E_{0H} - E_{0D})}{RT} \right] = \exp \left[-\left(\frac{A - h\nu_H / 2}{k_B T} \right) + \left(\frac{A - h\nu_D / 2}{k_B T} \right) \right] =$$

$$\exp \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{k_B T} \cdot (\nu_H - \nu_D) \right] = \exp \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{h \cdot \nu_H}{k_B T} \cdot \left(1 - \frac{\nu_D}{\nu_H} \right) \right].$$

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{h \cdot c \cdot \nu_H}{k_B T} \cdot \left(1 - \frac{\nu_D}{\nu_H} \right) \right].$$

Учтено, что положение линий в ИК-спектрах принято приводить не в с^{-1} , а в см^{-1} , т. е. указывать не частоты колебаний ν , а волновые числа ν . Для колебания С–Н $\nu \approx 2800 \text{ см}^{-1}$. При $T = 300 \text{ К}$

$$\frac{k_B T}{h} \approx 0,6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}, \quad \frac{k_B T}{c \cdot h} \approx 200 \text{ см}^{-1}, \quad \frac{\nu_D}{\nu_H} \approx \frac{\sqrt{m_H}}{\sqrt{m_D}} \approx \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad \text{Поэтому}$$

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{2800}{200} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right] = \exp [14 \cdot 0,15] \approx 8.$$

Этот расчёт даёт верхнюю оценку ожидаемой величины изотопного эффекта.

12.3. Лабораторные работы

12.3.1. Работа К-14. Изучение кинетики реакции азосочетания и измерение величины кинетического изотопного эффекта (КИЭ). (Спектрофотометрия)

Предполагаемый механизм реакции азосочетания дикалиевой соли 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты Ar_1H^- с диазосолью $Ar_2N_2^+$, полученной из параброманилина [2], показан на рис. 12.2. Первоначально протекает обратимая стадия образования σ -комплекса, который во второй стадии взаимодействует с основанием В, что приводит к появлению продукта азосочетания $Ar_1N=N-Ar_2^-$ и протонированной формы основания BH^+ .

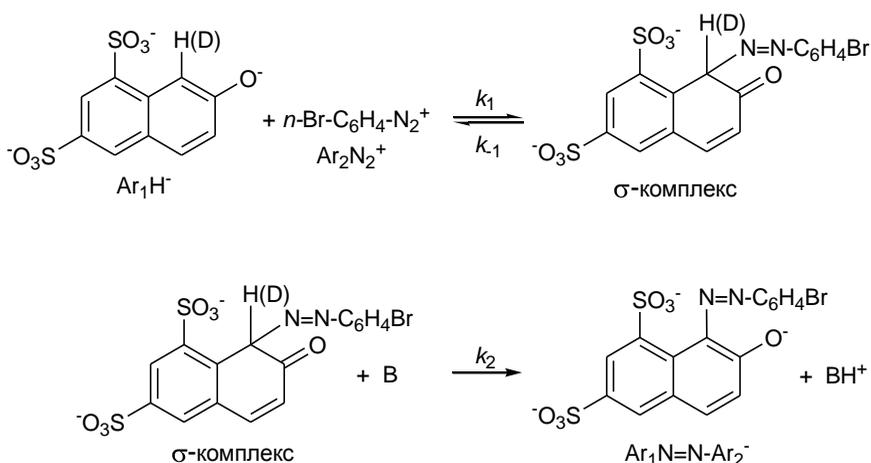


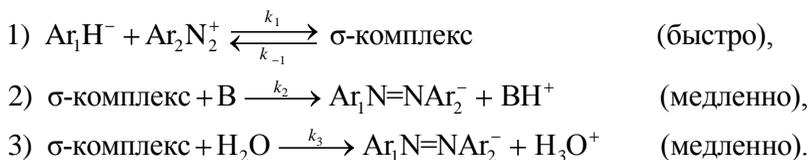
Рис. 12.2. Механизм реакции азосочетания. Основание В – γ -пиколин

В данной работе в качестве основания берётся γ -пиколин (4-метилпиридин). Дополнительное образование продукта происходит в небольшой степени за счёт взаимодействия σ -комплекса с водой.

Предполагается, что стадия, в которой происходит разрыв связи C–H(D) в σ -комплексе, является лимитирующей. Доказательством этого может быть обнаружение кинетического изотопного эффекта при замещении протия на дейтерий в положении, показанном на схеме.

12.3.1.1. Работа К-14А. Изучение кинетики реакции азосочетания

Реакцию азосочетания проводят в буферном растворе при pH = 7. Перепишем схему реакции (см. рис. 12.2) более компактно:



Стадия 3 учитывает параллельный канал образования продукта за счёт взаимодействия σ -комплекса с водой. Если равновесие в стадии 1 устанавливается быстро, то реализуется квазиравновесный режим. Квазиравновесную концентрацию σ -комплекса можно найти из выражения для константы равновесия первой стадии:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\sigma]}{[\text{Ar}_1\text{H}^-][\text{Ar}_2\text{N}_2^+]}. \quad (12.6)$$

Отсюда

$$[\sigma] = \frac{k_1 \cdot [\text{Ar}_1\text{H}^-][\text{Ar}_2\text{N}_2^+]}{k_{-1}}. \quad (12.7)$$

В случае, если реакционная система содержит два основания (вода и γ -пиколин), суммарная скорость образования продукта в стадиях 2 и 3 равна:

$$W = \frac{d[\text{Ar}_1\text{N}=\text{NAr}_2^-]}{dt} = k_3[\text{H}_2\text{O}][\sigma] + k_2[\text{B}][\sigma], \quad (12.8)$$

$$\frac{d[\text{Ar}_1\text{N}=\text{NAr}_2^-]}{dt} = \left(\frac{k_1 k_3}{k_{-1}} [\text{H}_2\text{O}] + \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{B}] \right) \cdot [\text{Ar}_1\text{H}^-][\text{Ar}_2\text{N}_2^+]. \quad (12.9)$$

Выражение (12.9) можно переписать как

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{Ar}_1\text{N}=\text{NAr}_2^-]}{dt} &= \left(k'_3 + \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{B}] \right) [\text{Ar}_1\text{H}^-][\text{Ar}_2\text{N}_2^+], \\
 \frac{d[\text{Ar}_1\text{N}=\text{NAr}_2^-]}{dt} &= k_{\text{eff}} [\text{Ar}_1\text{H}^-][\text{Ar}_2\text{N}_2^+], \quad (12.10)
 \end{aligned}$$

где k_{eff} – эффективная константа скорости реакции, которую предстоит определить из эксперимента. Учтено, что концентрация

воды постоянна, а концентрацию [В] можно считать приблизительно постоянной на начальных участках кинетических кривых при небольших степенях превращения:

$$k_{eff} = k'_3 + \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [B] = k'_3 + k'_2 [B]. \quad (12.11)$$

Кинетику реакции изучают спектрофотометрически по скорости образования продукта $Ar_1N=NAr_2^-$, имеющего жёлтую окраску.

Пусть x – текущая концентрация $[Ar_1N=NAr_2^-]$, a – начальная концентрация соли 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты $[Ar_1H^-]$, c – начальная концентрация диазосоли $[Ar_2N_2^+]$. Используя эти обозначения, запишем уравнение (12.10) в виде

$$\frac{dx}{dt} = k_{eff}(a-x)(c-x).$$

Решая уравнение, получаем

$$\frac{1}{(a-c)} \cdot \ln \frac{1-x/a}{1-x/c} = k_{eff}t. \quad (12.12)$$

Построив зависимость (12.11) константы k_{eff} от концентрации пиколина [В], из наклона прямой легко найти константу $k'_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$, а из отрезка, отсекаемого на оси Y, – константу k'_3 .

Из литературных данных известно [3], что отношение констант скорости $k_2/k_{-1} = 2,5 \text{ M}^{-1}$. Используя эту информацию, можно рассчитать значение константы скорости k_1 .

Целью лабораторной работы является расчёт эффективной константы скорости суммарной реакции k_{eff} , расчёт эффективных констант скорости образования продукта по реакции с γ -пиколином k'_2 и с водой k'_3 , а также оценка константы скорости k_1 .

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- мерные колбы на 25 мл – 6 шт.;
- стаканчики на 50 мл – 3 шт.;
- автоматические пипетки на 0,1–1,0 и 1,0–5,0 мл;

- аналитические весы, секундомер;
- спектрофотометр, кювета толщиной 1 см;
- 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты дикалиевая соль (торговое название – Г-соль);
- Г-соль дейтерированная (для работы К-14Б);
- пара-броманилин;
- нитрит натрия;
- γ -пиколин;
- 1 N раствор HCl;
- буферный раствор (pH = 7,0);
- ёмкость со снегом или тающим мелким льдом.

Исходные водные растворы:

- буферный раствор pH 7,0. Состав в г на 1 л воды: 0,78 NaH_2PO_4 + 7,1 Na_2HPO_4 + 3,73 KCl;
- 0,05 M раствор Г-соли в буферном растворе. (Навеску Г-соли 1,9 г растворяют в буферном растворе в мерной колбе на 100 мл);
- 0,05 M раствор γ -пиколина в буферном растворе.

Студенты готовят следующие растворы:

1. Раствор нитрита натрия: 0,035 г NaNO_2 в 10 мл воды в стаканчике (используется при приготовлении diazonиевого раствора).

2. Диазониевый раствор 0,02 M в воде готовят при $T = 0-5^\circ\text{C}$. В мерную колбу на 25 мл поместить 0,086 г (0,0005 моль) пара-броманилина, добавить 1,5 мл 1 N соляной кислоты и встряхивать до растворения. Колбу с полученным раствором погрузить в ёмкость со снегом или мелко наколотым льдом. Медленно добавить 10 мл охлаждённого раствора NaNO_2 , объём довести до 25 мл добавлением охлаждённой воды. При выполнении лабораторной работы колбу с диазониевым раствором хранить при 0°C .

Все растворы должны быть подписаны, для каждого раствора должна быть отдельная подписанная пипетка.

Подготовка эксперимента

До начала кинетических измерений необходимо выбрать рабочую длину волны в диапазоне 400–540 нм. Для этого нужно посмотреть снятый заранее спектр раствора после завершения реакции и спектры исходных растворов. Включить спектрофотометр. Создать метод регистрации кинетики. Задать время регистрации 10 мин, интервал между точками 5 с, длину волны 425 нм/или

520 нм. Через 10 мин поставить в кюветное отделение кювету с буферным раствором и записать базовую линию, как описано в инструкции.

Проведение эксперимента

При выполнении работы К-14А проводят пять опытов с разной концентрацией γ -пиколина в рабочих растворах.

В колбу на 25 мл наливают около 15 мл буферного раствора.

Добавляют 1 мл раствора Г-соли, перемешивают.

Добавляют раствор γ -пиколина в количестве 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мл, перемешивают.

Добавляют 1 мл диазониевого раствора. Включают секундомер, доводят буфером до метки, тщательно перемешивают с закрытой пробкой. Ополаскивают этим раствором кювету, заполняют $3/4$ её объёма. Устанавливают в кюветное отделение, начинают кинетические измерения. От момента приливания диазониевого раствора до начала регистрации кинетики должна пройти ровно одна минута. Это время необходимо учесть при построении графиков.

Регистрируют оптическую плотность как функцию времени. При обработке используют участок кинетической кривой, на котором оптическая плотность не превышает 1,5 единицы.

Величину D_{∞} находят из опыта с максимальной концентрацией пиколина. При этом необходимо использовать кювету толщиной 1 мм. При её отсутствии можно использовать кювету толщиной 1 см, а рабочий раствор, взятый после завершения реакции, разбавить буферным раствором в 5 или 10 раз, чтобы оптическая плотность раствора не превышала 1,5 единиц. (Не забыть учесть это разбавление!).

Сохранение данных

Полученные данные необходимо сохранить, руководствуясь инструкциями по работе со спектрофотометрами.

Построить график (или графики) зависимости оптической плотности от времени в каждом опыте. Если эти графики не распечатаны на бумагу, должна быть возможность обратиться к ним при обсуждении работы.

Расчёты

Оптическая плотность реакционного раствора D на рабочей длине волны 425 или 520 нм определяется концентрацией x

продукта реакции: $D = \varepsilon l x$. Значение D после завершения реакции (D_∞) достигается при полном израсходовании Ar_2N_2^+ . Очевидно, что при этом конечная концентрация продукта равна начальной концентрации диазосоли Ar_2N_2^+ , т. е. $x_\infty = c$. Отсюда следует

$$D_\infty = \varepsilon l c; \quad \varepsilon l = \frac{D_\infty}{c}; \quad x = \frac{D}{D_\infty} \cdot c.$$

С учётом этого выражение (12.12) можно переписать как

$$\frac{1}{(a-c)} \cdot \ln \frac{D_\infty - D(c/a)}{D_\infty - D} = k_{\text{eff}} t. \quad (12.13)$$

Здесь a и c – начальные концентрации Г-соли и диазосоли в рабочем растворе и в кювете. Для облегчения последующих расчётов нужно заполнить следующую таблицу, которая должна быть приведена в отчёте.

Таблица 12.1

Данные для расчёта k_{eff}

a , моль/л	c , моль/л	$(a - c)$, моль/л	c/a	D_∞

Для определения k_{eff} необходимо построить для всех опытов графики в координатах уравнения (12.13). Значение левой части этого уравнения можно вычислять в программе Excel или непосредственно в программе Origin при построении графика.

Рассчитанные значения k_{eff} занести в табл. 12.2.

Таблица 12.2

Данные для расчёта k'_2 и k'_3

[B], М	k_{eff} , $\text{М}^{-1}\text{с}^{-1}$

Построить график зависимости k_{eff} от [B]. Используя уравнение (12.11), определить константу $k'_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ и оценить значение k'_3 .

Найти константу k_1 , учитывая, что $k_2/k_{-1} = 2,5 \text{ М}^{-1}$. Экспериментальные данные на графиках следует показывать символами, а линейные аппроксимации – сплошными линиями.

Отчёт о работе должен содержать:

- начальные концентрации реагентов a и c ;
- значение D_{∞} ;
- исходные кинетические кривые в координатах $D - t$;
- линейные анаморфозы в координатах уравнения (12.13);
- таблицы 12.1 и 12.2;
- график зависимости k_{eff} от $[B]$;
- рассчитанные значения констант скорости k'_2 , k'_3 и k_1 .

12.3.1.2. Работа К-14Б. Кинетический изотопный эффект (КИЭ) в реакции азосочетания

Образование продукта реакции азосочетания происходит при взаимодействии σ -комплекса с γ -пиколином и с водой. Однако, как следует из результатов работы К-14А, при использованных концентрациях γ -пиколина вклад реакции с водой невелик. Поэтому КИЭ может быть определён с достаточно хорошей точностью по величине отношения k_{eff}^H/k_{eff}^D . При этом можно ограничиться единственным опытом с дейтерированной Γ -солью, проводя его при наибольшей концентрации пиколина.

Целью лабораторной работы является определение величины кинетического изотопного эффекта при изотопном замещении в молекулах AqH^+ в положении, показанном на рис. 12.2. Для этого необходимо измерить эффективные константы скорости k_{eff}^H и k_{eff}^D .

Экспериментальная часть

Для выполнения лабораторной работы необходимо такое же оборудование и такие же исходные растворы, как и при выполнении работы К-14А. Обратите внимание, что дейтерированная Γ -соль вносится в рабочий раствор в сухом виде, а не в виде раствора.

Порядок выполнения работы

Выполняют лабораторную работу К-14А с обычной Γ -солью, затем проводят один опыт с дейтерированной Γ -солью.

Опыт с дейтерированной Γ -солью

В мерную колбу на 25 мл вносят 0,019 г дейтерированной Γ -соли. Наливают 15–20 мл буферного раствора, перемешивают. Добавляют 3,0 мл раствора γ -пиколина, перемешивают. Добавляют 1 мл диазониевого раствора. Включают секундомер.

Доводят буфером до метки, тщательно перемешивают с закрытой пробкой, ополаскивают этим раствором кювету, заполняют её на 3/4, закрывают крышкой, устанавливают в спектрофотометр и начинают кинетические измерения. Нужно учесть промежутки времени от момента добавления диазониевого раствора до начала измерения при обработке данных.

Регистрируют оптическую плотность как функцию времени (~ 6–10 мин). Желательно, чтобы оптическая плотность в опыте с дейтерированной Г-солью достигла значения 0,5–0,6.

Сохраняют полученные данные, руководствуясь инструкциями по работе со спектрофотометрами. На одном графике строят кривые зависимости $D(t)$ для этого опыта и аналогичного опыта с недейтерированной Г-солью.

Расчёты

Заполнить табл. 12.1. Построить график в координатах уравнения (12.13), из наклона прямой определить k_{eff}^D . Указать концентрацию γ -пиколина в этом опыте. Рассчитать величину КИЭ, используя значение k_{eff}^H , измеренное в опыте с неизотопной Г-солью при такой же концентрации γ -пиколина.

Отчёт о работе должен содержать:

- начальные концентрации реагентов a и c ;
- значение D_∞ ;
- исходные кинетические кривые в координатах $D - t$;
- линейные анаморфозы в координатах уравнения (12.13);
- таблица 12.1;
- график зависимости k_{eff} от $[B]$ (если $[B]$ варьировали);
- измеренное значение КИЭ.

12.3.2. Работа К-15. Исследование кинетики реакции окисления оксида азота в газовой фазе. (Спектрофотометрия)

Окисление оксида азота молекулярным кислородом до диоксида протекает как тримолекулярная реакция:



Её особенностью является аномальная температурная зависимость: константа скорости реакции уменьшается с ростом температуры, т. е. наблюдается отрицательная энергия активации.

Поскольку диоксид азота имеет жёлто-коричневую окраску, а NO – бесцветный газ, кинетику реакции удобно изучать по изменению концентрации NO₂, спектр которого в видимой области представляет собой набор большого числа линий, обязанных колебательно-вращательной структуре полосы поглощения. Измерения проводят, выбирая более «гладкий» участок наблюдаемой широкой полосы, например, вблизи 421 нм.

Целью работы является изучение кинетики реакции оксида азота с кислородом, нахождение порядка реакции по NO и O₂, экспериментальное определение константы скорости и сравнение её с величиной, рассчитанной по теории активированного комплекса.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- вакуумная установка;
- спектрофотометр, кювета с длиной оптического пути 100 мм;
- компьютер;
- оксид азота NO.

Заполнение кюветы оксидом азота

Перед началом работы необходимо познакомиться с устройством вакуумной установки (см. рис. 8.13). При помощи переходника подсоединить кювету к вакуумной установке, откачать кювету и установку до остаточного давления $5 \cdot 10^{-2}$ торр и осторожно напустить NO из стеклянного баллона до давления ~ 10 торр, давление записать.

Выбор рабочей длины волны

По указанию преподавателя можно до начала основной части работы проконтролировать выбор рабочей длины волны. Диоксид азота NO₂ получают непосредственно в кювете. Нужно набрать в кювету NO до давления около 10 торр, затем впустить в кювету воздух до атмосферного давления и подождать 5–7 мин. Оксид азота перейдёт в диоксид. Образованием димера N₂O₄ при указанном давлении можно пренебречь.

Записать спектр NO₂ в диапазоне 400–600 нм и выбрать рабочую длину волны. Экстинкцию NO₂ можно не определять.

Регистрация кинетической кривой

Подготовить спектрофотометр к записи кинетической кривой. Установить рабочую длину волны 421 нм, установить время записи кинетики 900 с. Поместить кювету, заполненную NO, в кюветное отделение. Закрывать кюветное отделение.

Начать регистрацию кинетики, не выпуская воздух в кювету. Через 10 с, не останавливая регистрацию, открыть кюветное отделение, открыть на 2–3 с кран на кювете (впустить воздух), затем перекрыть кран и закрыть кюветное отделение. После окончания записи сохранить данные в файл, в имени файла указать начальное давление NO.

Повторить опыт ещё раз при другом начальном давлении NO.

Для определения порядка реакции по кислороду нужно сделать несколько аналогичных опытов, но для окисления NO использовать не воздух, а газовые смеси с иным соотношением O₂/N₂.

Определение порядка реакции и константы скорости

Порядок реакции по NO можно определить методом анаморфоз. Первоначально нужно построить кинетическую кривую зависимости оптической плотности NO₂ от времени. Нужно учесть два обстоятельства. Во-первых, начальное значение оптической плотности записанное в первые 10 с, когда регистрация уже шла, но реакция ещё не происходила, возможно, не равно нулю, и его нужно вычесть. Во-вторых, начальный участок кинетической кривой был записан некорректно (записывали фон, открывали и закрывали кюветное отделение), и его нужно удалить, а из текущего времени опыта нужно вычесть 10 с – время до напуска воздуха в кювету.

Чтобы подтвердить предположение, что реакция имеет второй порядок по оксиду азота, нужно построить анаморфозу:

$$\frac{C_{NO}^0}{C_{NO}} - 1 = 2k_{эфф} \cdot C_{NO}^0 \cdot t.$$

Начальная концентрация NO известна. Вместо отношения C_{NO}^0/C_{NO} в формулу можно подставить отношение $C_{NO_2}^\infty / (C_{NO_2}^\infty - C_{NO_2})$, и записать её как

$$\frac{C_{NO_2}^\infty}{C_{NO_2}^\infty - C_{NO_2}} - 1 = 2k_{эфф} \cdot C_{NO}^0 \cdot t,$$

или как

$$\frac{C_{NO_2}}{C_{NO_2}^\infty - C_{NO_2}} = 2k_{эфф} \cdot C_{NO}^0 \cdot t,$$

где $k_{эфф} = k_3 \cdot C_{кисл}$, k_3 – константа скорости третьего порядка, $C_{кисл}$ – концентрация кислорода.

В левой части равенства можно заменить отношение концентраций отношением оптических плотностей. Получаем

$$\frac{D}{D^\infty - D} = 2k_{эфф} \cdot C_{NO}^0 \cdot t,$$

где D – текущее значение оптической плотности, D^∞ – оптическая плотность «на бесконечности». Если реакция действительно имеет второй порядок, то кинетическая кривая должна спрямляться в координатах $\{D / (D^\infty - D)\} - t$. Из наклона прямой можно определить $k_{эфф}$.

Для сравнения постройте также анаморфозу первого порядка:

$$\ln\left(\frac{C_{NO}^0}{C_{NO}}\right) = k_{набл} \cdot t,$$

введя в неё величины D и D^∞ . Сделайте вывод о порядке реакции по NO.

Порядок реакции следует определить ещё одним способом. Для этого нужно построить зависимость $\ln(W)$ от $\ln(C_{NO})$, где W – скорость реакции при концентрации NO, равной C_{NO} . Скорость

$$\text{реакции равна } W = -\frac{dC_{NO}}{dt} = \frac{dC_{NO_2}}{dt}.$$

При расчёте порядка реакции можно не вычислять в явном виде концентрацию NO, а использовать пропорциональную ей величину $(D^\infty - D)$.

Для определения порядка реакции по кислороду нужно использовать результаты опытов по окислению NO газовыми смесями с различным содержанием кислорода.

Теоретический расчёт константы скорости k_3

Рассчитайте константу скорости реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$ по теории активированного комплекса, считая, что $E_0 = 0$, и предполагая структуру активированного комплекса максимально облегчающую расчёт, например, циклическую или линейную. Сравните

рассчитанное значение k_3 со значением, определённым опытным путём.

Отчёт о работе должен содержать:

- сведения о начальном давлении NO и кислорода;
- кинетическую кривую (график зависимости оптической плотности от времени);
- линейную анаморфозу кинетической кривой, экспериментальное значение $k_{эфф}$ и k_3 ;
- вывод о порядке реакции по NO и O₂;
- значение k_3 , рассчитанное по теории активированного комплекса.

Контрольные вопросы

1. Основное уравнение теории активированного комплекса в статистической формулировке.
2. Общая схема вывода основного уравнение теории активированного комплекса.
3. Что такое кинетический изотопный эффект (КИЭ)?
4. Какое значение КИЭ можно ожидать в реакции, изучаемой в работе К-14?
5. Быстрый способ оценки величины стерического фактора для реакций в газовой фазе.
6. Почему наблюдаемая энергия активации реакции окисления NO кислородом является отрицательной величиной?

Библиографический список

1. Уманский С. Я. Теория элементарных химических реакций. Долгопрудный: Издат. дом «Интеллект», 2009.
2. Zollinger H. Kinetische Wasserschoffisotopeneffekte und allgemeine Basenkatalyse der Azokupplung // Helv. Chimica Acta. Vol. 38. № 6. P. 1597–1616, 1955.

13. АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

13.1. Автокаталитические реакции

Автокатализом называют явление, когда каталитическое

действие на реакцию оказывает какой-либо из её продуктов. Для автокаталитической реакции характерно, что процесс идёт при возрастающей концентрации катализатора. Поэтому в начальный период реакции её скорость возрастает и лишь при достижении значительной степени превращения начинает падать в результате убыли концентрации исходных веществ. В результате кинетическая кривая для продукта реакции имеет S-образный вид, подобно кинетической кривой продукта двух последовательных реакций.

Чтобы процесс мог развиваться по автокаталитическому пути, в системе с самого начала должен присутствовать продукт реакции. Он может быть специально внесён экспериментатором (начальная затравка) или образовываться, пусть и с небольшой скоростью, по параллельному маршруту без участия катализатора.

В простейшем случае автокаталитического превращения



катализируемого продуктом В скорость его образования описывается кинетическим уравнением

$$\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B].$$

Обозначая через x убыль концентрации $[A]$ в результате реакции, т. е. полагая $x = [A]_0 - [A]$ и учитывая, что прирост $[B]$ равен убыли $[A]$, можно получить следующее выражение:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A]_0 - x \cdot [B]_0 + x. \quad (13.1)$$

Уравнение такого же вида получается в случае, если никакой затравки в систему не вносится, но параллельно с автокаталитическим превращением идёт некаталитическое превращение $A \rightarrow B$ по реакции первого порядка. В этом случае

$$\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] + k_0 \cdot [A],$$

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot [A]_0 - x \cdot [B]_0 + x + k_0 [A]_0 - x,$$

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot [A]_0 - x \cdot \left([B]_0 + x + \frac{k_0}{k} \right).$$

Поскольку в данном случае $[B]_0 = 0$, то

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot [A]_0 - x \cdot \left(\frac{k_0}{k} + x \right).$$

Это выражение отличается от (13.1) только тем, что вместо $[B]_0$ в нём стоит k_0/k . Интегрирование уравнения (13.1) даёт

$$k \cdot ([A]_0 + [B]_0) \cdot t = \ln \left(\frac{[A]_0 \cdot ([B]_0 + x)}{[B]_0 \cdot ([A]_0 - x)} \right),$$

или в виде, разрешённом относительно x ,

$$x = \frac{[B]_0 \cdot e^{k \cdot ([A]_0 + [B]_0) \cdot t} - 1}{1 + \frac{[B]_0}{[A]_0} \cdot e^{k \cdot ([A]_0 + [B]_0) \cdot t}}. \quad (13.2)$$

Если ввести безразмерные переменные, то уравнение (13.2) примет вид

$$\xi = \frac{\xi_0 \cdot e^{(1+\xi_0) \cdot k \cdot [A]_0 \cdot t} - 1}{1 + \xi_0 \cdot e^{(1+\xi_0) \cdot k \cdot [A]_0 \cdot t}}, \quad (13.3)$$

где $\xi = \frac{x}{[A]_0}$ и $\xi_0 = \frac{[B]_0}{[A]_0}$.

Если экспериментально получена кинетическая кривая автокаталитической реакции, следующей уравнению (13.1), то для вычисления константы скорости k можно воспользоваться уравнениями (13.2)–(13.3).

Проще всего эти параметры находятся, если $[B]_0 \ll [A]_0$. В этом случае соотношение (13.3) можно записать в виде

$$\ln \frac{\xi}{1-\xi} = \ln \xi_0 + k \cdot [A]_0 \cdot t. \quad (13.4)$$

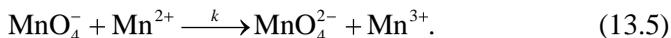
Построив графически зависимость $\ln \frac{\xi}{1-\xi}$ от t , по наклону полученной прямой линии можно определить $k \cdot [A]_0$ и k .

В случае, когда реакция проводится без начальной заправки катализатора, при наличии медленной стадии некаталитического превращения А в В, величина ξ_0 будет определяться константой скорости этой стадии: $\xi_0 = \frac{k_0}{k \cdot [A]_0}$. Таким образом, определив k по наклону прямой и ξ_0 по величине отрезка, отсекаемого ею на оси

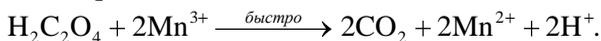
ординат, можно вычислить значение k_0 .

13.2. Лабораторная работа К-16. Окисление щавелевой кислоты перманганатом калия. (Спектрофотометрия)

Примером автокаталитической реакции может служить окисление щавелевой кислоты перманганатом калия. Эта реакция протекает по сложному механизму, лимитирующей стадией которого является взаимодействие MnO_4^- с ионом Mn^{2+} :



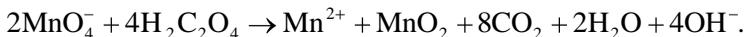
Образовавшийся ион Mn^{3+} далее окисляет щавелевую кислоту с образованием CO_2 и Mn^{2+} :



Последний процесс, по-видимому, является двустадийным. Кроме этого, в системе протекает диспропорционирование MnO_4^- , что приводит к образованию MnO_2 :



Таким образом, можно записать вероятную брутто-реакцию:



Скорость реакции равна скорости лимитирующей стадии (13.5) и пропорциональна произведению концентраций одного из исходных веществ $[\text{MnO}_4^-]$ на концентрацию одного из продуктов $[\text{Mn}^{2+}]$:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot [\text{MnO}_4^-]_0 - x \cdot \left([\text{Mn}^{2+}]_0 + \frac{x}{2} \right).$$

Интегрирование даёт выражения (13.6), (13.7), аналогичные, но не идентичные (13.3), (13.4):

$$\xi = \frac{\xi_0 \cdot \left(e^{(1+\xi_0) \frac{k}{2} [\text{MnO}_4^-]_0 t} - 1 \right)}{1 + \xi_0 \cdot e^{(1+\xi_0) \frac{k}{2} [\text{MnO}_4^-]_0 t}}, \quad (13.6)$$

$$\ln \frac{\xi}{1-\xi} = \ln \xi_0 + \frac{k}{2} \cdot [\text{MnO}_4^-]_0 \cdot t, \quad (13.7)$$

где $\xi = \frac{x}{[\text{MnO}_4^-]_0}$, $\xi_0 = \frac{2[\text{Mn}^{2+}]_0}{[\text{MnO}_4^-]_0}$.

При отсутствии начальной затравки Mn^{2+} реакция протекает со значительным временем индукции (в условиях, используемых в данной лабораторной работе, оно составляет около 30 мин). По всей вероятности, это обусловлено протеканием медленной некаталитической реакции окисления щавелевой кислоты с образованием Mn^{2+} . При использовании исходной затравки Mn^{2+} время индукции существенно уменьшается.

Кинетику реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия удобно изучать спектрофотометрическим методом. Конечный продукт реакции – MnO_2 , образующийся в виде мелкодисперсной взвеси, – имеет широкую интенсивную полосу поглощения в видимой области спектра около 400 нм. За его образованием удобно следить по поглощению на длине волны 430 нм, где значение коэффициента экстинкции исходного MnO_4^- мало.

При наличии в растворе двух поглощающих форм (MnO_4^- и MnO_2) оптическая плотность раствора равна

$$D = \varepsilon_{\text{MnO}_4^-} [\text{MnO}_4^-] \cdot l + \varepsilon_{\text{MnO}_2} [\text{MnO}_2] \cdot l. \quad (13.8)$$

До начала реакции величина оптической плотности определяется начальной концентрацией $[\text{MnO}_4^-]_0$:

$$D_0 = \varepsilon_{\text{MnO}_4^-} [\text{MnO}_4^-]_0 \cdot l.$$

По окончании реакции, после полного превращения MnO_4^- в MnO_2 и Mn^{2+} , оптическая плотность равна

$$D_\infty = \varepsilon_{\text{MnO}_2} \frac{[\text{MnO}_4^-]_0}{2} \cdot l.$$

Отсюда $\varepsilon_{\text{MnO}_4^-} \cdot l = \frac{D_0}{[\text{MnO}_4^-]_0}$ и $\varepsilon_{\text{MnO}_2} \cdot l = \frac{2D_\infty}{[\text{MnO}_4^-]_0}$.

Подставляя эти выражения в уравнение (13.8), имеем

$$D = \frac{D_0 \cdot [\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_4^-]_0} + \frac{2D_\infty \cdot [\text{MnO}_2]}{[\text{MnO}_4^-]_0}.$$

Учитывая, что $[\text{MnO}_4^-]_0 = [\text{MnO}_4^-] + 2[\text{MnO}_2]$, получаем

$$D \cdot [\text{MnO}_4^-]_0 = [\text{MnO}_4^-]_0 D_0 - 2[\text{MnO}_2] D_0 + 2[\text{MnO}_2] D_\infty.$$

Преобразуем:

$$[\text{MnO}_4^-]_0 \cdot D - D_0 = 2[\text{MnO}_2] D_\infty - D_0,$$

откуда

$$\xi = \frac{2[\text{MnO}_2]}{[\text{MnO}_4^-]_0} = \frac{D - D_0}{D_\infty - D_0}. \quad (13.9)$$

Поэтому, регистрируя зависимость оптической плотности раствора от времени, можно получить кинетическую кривую накопления MnO_2 в результате автокаталитической реакции. Реакцию проводят либо в присутствии затравки Mn^{2+} , либо при её отсутствии (по выбору преподавателя).

Целью работы является определение константы скорости k автокаталитической реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- мерные колбы на 100 мл – 3 шт., на 250 мл – 1 шт.;
- спектрофотометр, кювета толщиной 1 см;
- секундомер, компьютер;
- щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
- хлорид марганца(II) ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$);
- 0,2 М раствор перманганата калия (KMnO_4).

Приготовление растворов

В мерных колбах на 100 мл готовят водные растворы:

- раствор 1 – 0,015 М щавелевая кислота;
- раствор 2 – 0,0075 М перманганат калия;
- раствор 3 – 0,0025 М хлорид марганца(II).

Регистрация кинетической кривой

Кинетику реакции изучают спектрометрическим методом по поглощению на длине волны 430 нм, используя кювету с длиной оптического пути $l = 1$ см. При корректировке базовой линии используют кювету с дистиллированной водой. Время регистрации – 25 мин с интервалом между точками 5 с, диапазон оптической плотности от $-0,1$ до $2,0$.

Рабочий раствор готовят в мерной колбе на 250 мл. Для этого в колбу наливают примерно 200 мл дистиллированной воды, приливают по 5 мл растворов 1 и 3. Последним добавляют 5 мл раствора 2, доводят до метки водой, быстро перемешивают и включают секундомер. Наливают рабочий раствор в оптическую

кювету, кювету устанавливают в спектрометр, запускают регистрацию, останавливают секундомер и фиксируют время от начала опыта до начала записи кинетики. После окончания регистрации кинетической кривой переносят данные в компьютер, для их дальнейшей обработки используют редактор Origin.

В случае проведения реакции при отсутствии затравки MnO_2 (без добавки раствора 3 время регистрации увеличивают до одного часа.

Обработка результатов

Для обработки результатов используют только S-образный участок кривой (рис. 13.1). Определяют значение оптической плотности на начальном (D_0) и конечном (D_∞) плато S-образной кривой.

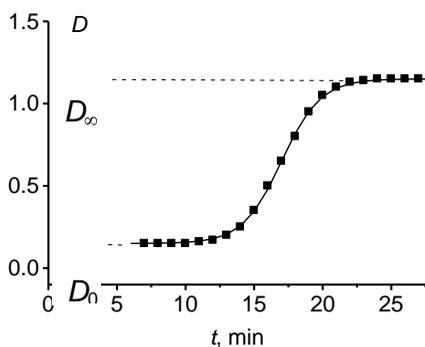


Рис. 13.1. Кинетическая кривая изменения оптической плотности продукта автокаталитической реакции

Рассчитывают значение ξ для точек, лежащих на S-образном участке, по формуле (13.9), строят графики зависимости ξ от t и $\ln \frac{\xi}{1-\xi}$ от t , где t – время реакции, скорректированное с учётом времени, прошедшего между добавлением раствора перманганата калия и началом записи кинетической кривой.

Для расчёта константы скорости k можно использовать выражение (13.6). В качестве варьируемых параметров при аппроксимации удобно использовать $\xi_0 = \frac{2[\text{Mn}^{2+}]_0}{[\text{MnO}_4^-]_0}$ и $\frac{k}{2} \cdot [\text{MnO}_4^-]_0$.

По найденному значению второго параметра определяют константу скорости k .

Значения k и ξ_0 определяют также ещё одним способом, проводя прямую по экспериментальным точкам в координатах $\left(\ln \frac{\xi}{1-\xi} \right) - t$, согласно уравнению (13.7) в диапазоне $\xi = 0,05-0,95$. При проведении реакции при отсутствии MnCl_2 из найденных значений k и ξ_0 , определяемой как $\xi_0 = \frac{2k_0}{k \cdot [\text{MnO}_4^-]_0}$, рассчитывают также константу скорости некаталитической стадии k_0 .

При выполнении данной работы в расширенном варианте кинетические измерения проводят при трёх-четырёх различных температурах в интервале 20–45 °С. Перед сливанием рабочие растворы термостатируют при температуре проведения реакции в течение 15 мин. Используя полученные значения констант скорости, строят график зависимости $\ln(k)$ от $(1/T)$ и определяют энергии активации как автокаталитической стадии, так и некаталитической реакции.

Отчёт о работе должен содержать:

- сведения о начальной концентрации реагентов в рабочем растворе и температуре проведения реакции;
- кинетическую кривую (график зависимости оптической плотности от времени);
- графики зависимости ξ и $\ln \frac{\xi}{1-\xi}$ от времени;
- расчёт константы скорости k с использованием выражения (13.6);
- расчёт константы скорости k с использованием выражения (13.7);
- графики, построенные в координатах уравнения Аррениуса и найденные значения энергии активации, если делались опыты при различных температурах.

Контрольные вопросы к работе К-16

1. Дать определение понятию «автокаталитическая реакция».

2. Лимитирующая стадия сложного химического процесса. Дать определение, привести пример (кинетическую схему).

3. Когда исследуемая автокаталитическая реакция проводится в присутствии затравки $MnCl_2$, то полученное из экспериментальных данных значение ξ_0 существенно ниже величины, которую следует ожидать исходя из соотношения начальных концентраций реагентов $\left(\xi_0 = \frac{2[B]_0}{[A]_0} \right)$. Чем можно объяснить данный факт?

13.3. Колебательные реакции

Первую колебательную реакцию открыл Роберт Бойл в конце XVII в. Он наблюдал периодические вспышки при окислении паров фосфора. Затем колебания были обнаружены ещё в ряде систем, в основном гетерогенных (в реакциях окисления углеводородов, CO, а также при исследовании реакций на границе металл–раствор). На рубеже XIX и XX вв. колебательные реакции рассматривались как наиболее адекватные небиологические модели важных биологических процессов, например гликолиза, клеточных кальциевых осцилляций и волн [1], передачи нервных импульсов в живых организмах («железный нерв»), работы сердечной мышцы («ртутное сердце»).

Феномен «железного нерва» относится к реакции растворения железной проволоки в азотной кислоте. В. Ф. Оствальд указал на чрезвычайное внешнее сходство динамики этой реакции с динамикой нервного возбуждения. Один из вариантов «ртутного сердца» – разложение пероксида водорода на поверхности металлической ртути. При этом происходит периодическое образование и растворение плёнки окисла на поверхности ртути. В результате колебаний поверхностного натяжения наблюдаются ритмические пульсации капли, внешне напоминающие биение сердца. Другой вариант «ртутного сердца» основан на электрокапиллярном эффекте. Если каплю ртути, помещённую на стекло, погрузить в раствор разбавленной азотной кислоты и дотронуться до неё способным подвергаться коррозии кусочком металла, например железным гвоздем, будут наблюдаться пульсации капли ртути.

Таким образом, в начале XX в. уже были известны колебательные реакции, протекающие на границе раздела двух фаз или при

горении в газовой фазе. Однако в механизмах этих реакций, помимо химических превращений, существенную роль играли фазовые переходы или процессы теплопередачи, что значительно осложняло их детальное исследование и математическое моделирование. Математические модели кинетики гомогенных химических реакций являются значительно более простыми, и природу химических колебаний пытались понять, используя такие модели в качестве отправной точки.

Первые удачные модели гомогенных колебательных реакций были созданы А. Лотка в 1910 и 1920 гг. На основе данных моделей А. Лотка теоретически показал возможность появления концентрационных колебаний в весьма простой системе, подчиняющейся закону действующих масс. Кроме того, в этой же работе была показана связь между колебаниями и автокатализом. Однако первые математические модели колебательных реакций соответствовали неосуществимым и невозможным химическим реакциям, которые не были найдены в природе, – гомогенным колебательным реакциям. Большинство химиков вообще считали, что колебания концентраций в закрытых гомогенных системах невозможны, иначе говоря, чисто химических колебаний не бывает. Если же колебания наблюдаются, то они обусловлены процессами переноса, связаны с наличием гетерогенных стадий или вызваны методическими ошибками.

Современная история исследований колебательных химических реакций в жидкой фазе началась тогда, когда в 1951 г. Б. П. Белоусов обнаружил, что при окислении лимонной кислоты броматом, катализируемом ионами церия, раствор периодически меняет свою окраску от бесцветной к жёлтой и обратно. Колебания можно было легко наблюдать визуально, а их период составлял 10–100 с. Статью Белоусова, касающуюся его открытия, дважды отвергали редакции химических журналов, и лишь её сокращённый вариант был опубликован в 1959 г. в малоизвестном «Сборнике рефератов по радиационной медицине». Работа Белоусова была продолжена А. М. Жаботинским, и класс колебательных реакций окисления органических соединений броматом, катализируемых ионами металлов, называют теперь реакцией Белоусова – Жаботинского (БЖ) [2].

А. М. Жаботинский [3] продемонстрировал, что первоначальный катализатор реакции – Ce^{3+} – может быть заменён на слабый одноэлектронный восстановитель Mn^{2+} . В работе [4] впервые показано, что в качестве катализатора реакции можно использовать комплекс $Fe(phen)_3^{2+}$, а в работе [5] катализатором выступал комплекс $Ru(bipy)_3^{2+}$. Для всех этих ионов и комплексов характерно протекание одноэлектронных окислительно-восстановительных реакций с потенциалом 1–1,5 В отн. Н.В.Э. Для того чтобы в реакционной среде наблюдались осцилляции, бромат-анион должен быть способен окислить восстановленную форму катализатора, а окисленная форма катализатора должна, в свою очередь, быть способна окислить смесь бромированных и небромированных органических соединений. Любой ион или комплекс металла, удовлетворяющий этим требованиям, может быть использован в качестве катализатора реакции БЖ.

В работах [6, 7] обнаружено, что замена малоновой кислоты легкобромируемыми органическими кислотами также приводит к колебаниям. Авторами [8] показано, что продуктами реакции, проводимой с участием церия и малоновой кислоты, являются углекислый газ, броммалоновая и диброммалоновая кислоты. Муравьиная кислота продуктом реакции не является, а СО наблюдается в следовых количествах [9].

Окислительная сила бромат-аниона сильно зависит от кислотности реакционной среды, и реакция БЖ обычно проводится в сильноокислом водном растворе. В принципе, любая сильная неорганическая кислота могла бы быть использована для задания кислотности среды, но на практике на поведение реакции БЖ сильно влияют анионы используемых неорганических кислот. Наиболее часто используется серная кислота; в реакции БЖ, катализируемой церием, она просто необходима, так как бромат-анион не способен окислить $Ce(III)$ до $Ce(IV)$ без стабилизации $Ce(IV)$ комплексообразованием с сульфат-ионом. Хлорид-ионы ингибируют колебания [10], а нитрат-ионы увеличивают их частоту [11]. Поэтому HCl и HNO_3 обычно не используют в реакции БЖ. $HClO_4$ очень подходит для системы БЖ [2].

В 1972 г. был предложен механизм реакции БЖ, который носит имя своих создателей: Филда – Кереша – Нойеса (ФКН). В первую очередь он относился к реакции БЖ, катализируемой ионами церия,

в которой происходит окисление малоновой кислоты. Однако основные черты этого механизма были распространены также на реакции, катализируемые другими ионами и комплексами металлов, при участии других органических кислот.

Механизм реакции представляет собой совокупность трёх процессов (А, В и С) (табл. 13.1). Принципиальной чертой механизма является конкуренция между Br^- и BrO_3^- за HBrO_2 (см. реакции (R2) и (R5) процессов А и В соответственно). Основу механизма ФКН составляет процесс В, который включает автокаталитическую стадию производства HBrO_2 . Процесс В может ингибироваться любым соединением, которое конкурирует с разветвлённой цепью реакций HBrO_2 (см. (R5) и (R6)). В классической системе БЖ таким соединением является Br^- . Именно Br^- определяет, какой из процессов (А или В) доминирует в данный момент времени. Когда концентрация Br^- достаточно велика, HBrO_2 эффективно расходуется по реакции (R2), что предотвращает разветвление цепи и, таким образом, подавляет процесс В. Однако в результате протекания процесса А происходит удаление Br^- из системы, и атомы брома оказываются в итоге связанными в молекулах органических соединений (см. образование BrMA в процессе А). Когда концентрация Br^- в результате протекания процесса А достигает критической величины, при которой реакция (R2) уже не может успешно конкурировать с реакцией (R5) процесса В за HBrO_2 , начинается автокаталитическое окисление в процессе В. Начало процесса В сопровождается быстрым производством окисленной формы катализатора $\text{M}^{(n+1)+}$, которая в свою очередь расходуется в процессе С. Процесс С поставляет Br^- , подавляющий процесс В, но в то же время способствует его возобновлению, так как снова восстанавливает $\text{M}^{(n+1)+}$ в M^{n+} . Следующий цикл окисления начинается, когда в результате протекания процесса С будет восполнена концентрация M^{n+} , а концентрация Br^- в процессе А доведена до величины ниже критического значения, необходимого для ингибирования процесса В. Таким образом, возникают повторяющиеся импульсы окисления.

Для механизма, состоящего из стадий (R4), (R5) и (R6) из табл. 13.1 с реакцией (R5) в качестве лимитирующей стадии, скорость реакции имеет вид [12]:

$$-\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = \frac{k_2^5}{4k_4} [\text{H}^+]^2 [\text{BrO}_3^-]^2,$$

где $\frac{k_2^5}{4k_4} [\text{H}^+]^2 = 6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Простое выражение для скорости процесса С [2]:

$$-\frac{d[\text{M}^{(n+1)+}]}{dt} = k_j [\text{Орг}] [\text{M}^{(n+1)+}], \quad (13.10)$$

где $k_j \approx 1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ и $[\text{Орг}]$ – общая концентрация органических соединений в реакционной смеси, даёт отличное описание восстановления $\text{M}^{(n+1)+}$ до M^{n+} в ходе колебаний БЖ.

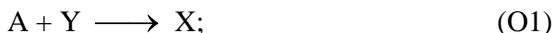
Таблица 13.1

Механизм Филда – Кереша – Нойеса реакции Белоусова – Жаботинского [2, 11]

Процесс А	
$\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{HBrO}_2 + \text{HOBr}$	(R3)
$\text{Br}^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{HOBr}$	(R2)
$3 (\text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O})$	(R1)
$3 (\text{Br}_2 + \text{MA} \longrightarrow \text{BrMA} + \text{Br}^- + \text{H}^+)$	(R8)
$2 \text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 3 \text{MA} \longrightarrow 3 \text{BrMA} + 3 \text{H}_2\text{O}$	(A)
Процесс В	
$\text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{BrO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	(R5)
$2 (\text{M}^{n+} + \text{BrO}_2^\cdot + \text{H}^+ \longrightarrow \text{M}^{(n+1)+} + \text{HBrO}_2)$	(R6)
$2 \text{M}^{n+} + \text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + 3 \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{M}^{(n+1)+} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{HBrO}_2$	(G)
$2 \text{HBrO}_2 \longrightarrow \text{BrO}_3^- + \text{HOBr} + \text{H}^+$	(R4)
$3 (\text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O})$	(R1)
$3 (\text{Br}_2 + \text{MA} \longrightarrow \text{BrMA} + \text{Br}^- + \text{H}^+)$	(R8)
$\text{BrO}_3^- + 4 \text{M}^{n+} + \text{MA} + 5 \text{H}^+ \longrightarrow 4 \text{M}^{(n+1)+} + \text{BrMA} + 3 \text{H}_2\text{O}$	(B)
Процесс С	
$\text{M}^{(n+1)+} + \text{MA} + \text{BrMA} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{M}^{n+} + f \text{Br}^- + \text{другие продукты}$	(C)

Примечание. M^{n+} , $\text{M}^{(n+1)+}$ – катионы катализатора в разных степенях окисления; MA – малоновая кислота; BrMA – бромированные производные малоновой кислоты; f – стехиометрический фактор (количество Br^- , произведённое на один ион $\text{M}^{(n+1)+}$, восстановленный в процессе С).

На механизме ФКН базируется упрощённая модель реакции БЖ – так называемый орегонатор Филда и Нойеса [11]:



Здесь A – это BrO_3^- , X – HBrO_2 , Y – Br^- , Z – $\text{M}^{(n+1)+}$, P , Q – продукты реакции. Реакция (O1) орегонатора соответствует реакции (R3) механизма ФКН, (O2) – (R3), (O3) – (R5), (O4) – (R4), а (O5) – процессу С. Ценность орегонатора заключается в том, что его можно исследовать аналитически и он успешно моделирует реакцию БЖ.

Кинетические уравнения, описывающие изменение концентраций автокатализатора ($X = [\text{HBrO}_2]$), бромид-иона ($Y = [\text{Br}^-]$) и катализатора ($Z = [\text{M}^{(n+1)+}]$), выглядят следующим образом [2]:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot A \cdot Y - k_2 \cdot X \cdot Y + k_3 \cdot A \cdot X - 2k_4 \cdot X^2; \quad (13.11)$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_1 \cdot A \cdot Y - k_2 \cdot X \cdot Y + fk_5 \cdot Z; \quad (13.12)$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_3 \cdot A \cdot X - k_5 \cdot Z. \quad (13.13)$$

Обычно при записи этих уравнений используют безразмерные переменные α , η , ρ , τ , s , w , q , которые связаны с концентрациями соединений X , Y , Z , A и константами скоростей $k_1 - k_5$ следующим образом:

$$X = \frac{k_1 \cdot A}{k_2} \cdot \alpha, \quad Y = \frac{k_3 \cdot A}{k_2} \cdot \eta, \quad Z = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot A^2}{k_2 \cdot k_5} \cdot \rho, \quad t = \frac{\tau}{\sqrt{k_1 \cdot k_3 \cdot A}},$$

$$s = \sqrt{\frac{k_3}{k_1}}, \quad w = \frac{k_5}{\sqrt{k_1 \cdot k_3 \cdot A}}, \quad q = \frac{2k_1 \cdot k_4}{k_2 \cdot k_3}.$$

Тогда уравнения (13.11)–(13.13) переписутся в виде

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = s \cdot (\eta - \eta \cdot \alpha + \alpha - q \cdot \alpha^2); \quad (13.14)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = s^{-1} \cdot (-\eta - \eta \cdot \alpha + f\rho); \quad (13.15)$$

$$\frac{d\rho}{d\tau} = w \cdot (\alpha - \rho). \quad (13.16)$$

Математический анализ уравнений (13.14)–(13.16) в целях обнаружения колебательных решений впервые был проведен Филдом и Нойесом [13] и показал, что при любом $f > 0$ имеется единственное стационарное решение:

$$\alpha_0 = \frac{1 - f - q + [(1 - f - q)^2 + 4q \cdot (f + 1)]^{1/2}}{2q}; \quad (13.17)$$

$$\eta_0 = \frac{f\alpha_0}{1 + \alpha_0}; \quad (13.18)$$

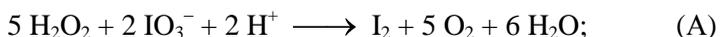
$$\rho_0 = \alpha_0. \quad (13.19)$$

Для нахождения колебательных решений нужно определить собственные числа матрицы:

$$\begin{vmatrix} s \cdot (1 - 2q \cdot X_0 - Y_0) & s \cdot (1 - X_0) & 0 \\ -Y_0/s & -(1 + X_0)/s & f/s \\ w & 0 & -w \end{vmatrix}. \quad (13.20)$$

Если все три собственных числа данной матрицы имеют отрицательные действительные части, то малое возмущение стационарного состояния будет затухать и система вернётся в состояние покоя. Однако если хотя бы одно из собственных чисел будет иметь положительную действительную часть, малые возмущения начнут нарастать, при этом возможно появление колебаний. Филд и Нойес [13] провели полный численный анализ поведения собственных чисел данной матрицы в зависимости от параметров f и w и определили области устойчивости и неустойчивости модели Орегонатор.

Еще одна химическая реакция, в которой экспериментально наблюдали колебания концентраций реагентов, интермедиатов и продуктов – осциллирующая реакция Брея – Либавского (БЛ). Известно, что в кислой среде пероксид водорода способен окислить I_2 до IO_3^- и восстановить IO_3^- до I_2 :



В 1921 г. Брей решил [14], что IO_3^- должен быть идеальным катализатором разложения H_2O_2 :



При проведении этой реакции при 50°C в очень узком диапазоне значений pH и концентраций реактантов он наблюдал колебания. Механизм данной реакции также включает автокаталитическую стадию, а автокатализатором является HIO_2 [13].

Авторы работы [14] открыли, что добавление малоновой кислоты и Ce(III) или Mn(II) к системе БЛ ведёт к чрезвычайной интенсификации колебаний концентраций I_2 , I^- , IO_3^- , O_2 , CO_2 . Если в реакционную среду также добавить крахмал, цвет раствора будет меняться от бесцветного к жёлтому и синему по циклу.

Окисление углеводов и других веществ в газовой фазе также может происходить колебательным образом. Колебания сопровождаются импульсами света и ростом температуры, по меньшей мере, на 200°C . К неустойчивому состоянию и колебаниям может вести цепной механизм этих реакций. Однако в газофазных системах существует и другой механизм возникновения неустойчивого состояния. Из-за низкой плотности газов и, как следствие, их плохой теплопроводности даже небольшая экзотермичность реакции может вести к значительному росту температуры и возникновению обратной связи в результате температурной зависимости констант скорости реакции. Это может вызывать так называемые термокинетические колебания [11].

Наряду с временными колебаниями концентраций реагентов, интермедиатов и продуктов, в реакции БЖ могут наблюдаться бегущие пространственные неоднородности концентраций соединений – волны концентраций [15]. Способность образовывать распространяющиеся волновые фронты постоянной скорости и постоянного концентрационного профиля является интересной особенностью автокаталитических реакционно-диффузионных систем. Такие фронты возникают из-за взаимодействия химической реакции и диффузии и получили название реакционно-диффузионных волн.

В реакционно-диффузионной системе могут наблюдаться два типа волн. Первый тип – это так называемые фазовые волны, или псевдоволны, в образовании которых процесс диффузии не играет никакой роли, так как они возникают просто из-за существования монотонного градиента фазы в колебательной среде. Второй тип волн – это так называемые триггерные волны, или истинно химические волны. Они возникают в результате взаимодействия химической реакции и диффузии и могут появляться как в колебательной, так и неколебательной (возбудимой) среде. Продвижение триггерных волн может происходить только в том случае, если химическая система претерпевает резкие и значительные изменения концентраций интермедиатов и если эти изменения могут быть распространены в объёме среды. И в колебательной, и в возбудимой среде триггерные волны инициируются процессом, который приводит к образованию большого градиента концентраций. В результате начинается процесс диффузии интермедиатов в прилегающие области, что приводит к их возбуждению и распространению триггерной волны. Триггерные волны инициируются «пейсмейкером» – ведущим центром. Природа пейсмейкера до сих пор не установлена, но в качестве ведущего центра могут выступать царапины, пузырьки газа, частицы пыли на поверхности реакционного сосуда. Повторяемая инициация волн на данном пейсмейкере в двумерной (2М) системе БЖ ведёт к образованию концентрических кругов [16]. Триггерные волны распространяются в среде со скоростью, определяемой скоростью химических реакций и диффузионными свойствами интермедиатов. Таким образом, триггерные волны, в отличие от фазовых волн, все имеют одинаковую скорость в среде данного состава. Триггерные волны уничтожаются границами раздела, так как они напрямую связаны с транспортом вещества.

Существует три типа бегущих концентрационных неоднородностей, способных распространяться в одномерной (1М) среде: фронт, импульс, периодические или непериодические последовательности волн. Отличие между фронтом и импульсом в том, что после прохождения импульса система возвращается в исходное состояние, а фронт оставляет систему в состоянии, отличном от того, в котором она находилась до его прохождения. В двумерном пространстве (тонкий слой раствора) наблюдаются расширяющиеся

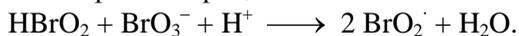
концентрические круговые волны и вращающиеся спиральные волны. В трёхмерном пространстве они трансформируются в расширяющиеся сферические волны и вращающиеся рулонные волны [16].

Пространственно-диссипативные временные структуры в реакционно-диффузионной системе могут наблюдаться только в случае удалённости кинетического процесса от состояния термодинамического равновесия. Другое необходимое условие распространения химических волн состоит в том, чтобы скорости кинетических процессов были нелинейными функциями переменных, описывающих систему.

Химические волны в реакционно-диффузионных системах являются моделями автоволновых процессов в сообществах клеток, лежащих в основе механизмов морфогенеза, возникновения аритмий, реализации процессов кратковременной памяти и других процессов, связанных с распространением возбуждения в нервных системах [17].

Х. Г. Буссе [18] первым наблюдал распространение волн в реакции БЖ с малоновой кислотой, катализируемой церием. Колебательная среда была помещена в вертикальный цилиндр, и волны индуцировались градиентом концентрации серной кислоты вдоль оси цилиндра. Градиент концентрации серной кислоты приводил к появлению градиента частоты и фазы, что, в свою очередь, вело к кажущемуся распространению фазовой волны. Авторы работы [4] наблюдали распространение химических волн в тонком слое реакционного раствора, содержащего малоновую и броммалоновую кислоты и ферроин. Этот катализатор предпочитают использовать при визуальном наблюдении химических волн, так как переход из восстановленной в окисленную форму катализатора сопровождается изменением окраски раствора от красной до голубой.

Авторы статьи [15] нашли, что скорость триггерных волн пропорциональна $([H^+][BrO_3^-])^{1/2}$ и не зависит от концентраций других компонентов реакционной смеси. Это возможно, если стадия автокатализа лимитирована процессом



Тогда скорость распространения автокаталитической волны в реакции Белоусова – Жаботинского подчиняется выражению [2]:

$$C = \sqrt{k \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{BrO}_3^-] \cdot D_{\text{HBrO}_2}} \quad (13.21)$$

Высокая концентрация бромид-иона непосредственно перед волновым фронтом приводит к тому, что стадия



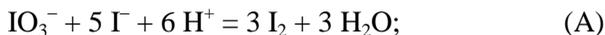
также влияет на скорость волны. При этом более точное выражение для скорости имеет вид

$$C = \sqrt{k \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{BrO}_3^-] \cdot D_{\text{HBrO}_2}} \cdot \frac{a}{\sqrt{3 + 3,84 \cdot a + 0,25 \cdot a^2}}, \quad (13.22)$$

где $a = \frac{[\text{HBrO}_2]_{\text{max}}}{[\text{Br}^-]_{\text{ah}}}$, $[\text{Br}^-]_{\text{ah}}$ – концентрация бромид-иона перед фронтом [2].

Химические волны в реакционной среде БЖ распространяются вследствие диффузии HBrO_2 впереди волнового фронта, что приводит к возбуждению следующего элемента объёма. Волны БЖ движутся из области высокой концентрации HBrO_2 и низкой концентрации Br^- в область высокой концентрации Br^- и низкой концентрации HBrO_2 . В средней части волны происходит окисление катализатора и разложение HBrO_2 . На пологом заднем фоне происходит медленное восстановление окисленного катализатора $\text{M}^{(n+1)+}$ и уменьшение концентрации Br^- до исходной величины [2].

Бегущие химические волны наблюдали также в системе йодат – мышьяковистая кислота [19–21]. Система йодат – мышьяковистая кислота может быть представлена совокупностью реакций окисления йодида йодатом (А) и восстановления йода мышьяковистой кислотой (В) [22–24]:



П. Глэнсдорф и И. Пригожин теоретически показали, что для возникновения колебаний концентраций реагентов, интермедиатов и продуктов, множественности стационарных состояний, распространяющихся волн высокой или низкой концентрации интермедиатов необходимо, чтобы система находилась вдали от состояния термодинамического равновесия. К возникновению неустойчивостей в химических реакциях могут вести автокатализ, перекрёстный катализ, ингибирование и т. д.

13.4. Лабораторная работа К-17. Концентрационные колебания в реакции Белоусова – Жаботинского. (Спектрофотометрия)

Целью работы является ознакомление с колебаниями в химических системах, а также математический расчёт кинетических параметров упрощённой схемы механизма реакции, описывающей колебания.

Экспериментальная часть

В качестве реагентов используется бромат калия, малоновая кислота и серноокислый церий. Реакция проводится в кислой среде. При проведении работы целесообразно использовать спектрофотометр, который позволяет одновременно записывать спектры поглощения и кинетическую кривую на избранной длине волны, например, “Agilent 8453”.

Необходимое оборудование и материалы

- стаканчики на 25 мл – 2 шт.;
- спектрофотометр, кварцевая кювета толщиной 1 см;
- секундомер, компьютер;

Исходные реактивы:

- 3 N раствор H_2SO_4 ;
- 0,6 N раствор H_2SO_4 ;
- $5 \cdot 10^{-3}$ M раствор $Ce(SO_4)_2$ в 3N H_2SO_4 ;
- 0,25 M раствор $Fe(Phen)_3SO_4$ в 0,6 N H_2SO_4 ;
- $KBrO_3$ или $NaBrO_3$ (кристаллический);
- малоновая кислота $CO_2HCH_2CO_2H$ (кристаллическая);

Варианты выполнения лабораторной работы

Вариант 1. Наблюдение различных режимов колебаний

Исследуют протекание реакции БЖ в трёх рабочих растворах с различной концентрацией малоновой кислоты, объём растворов – 10 мл, концентрации реагентов приведены в табл. 13.2.

Таблица 13.2

Концентрации реагентов в рабочих растворах для опытов 1–3

	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
$[Ce(SO_4)_2]_0$, M	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
$[BrO_3^-]_0$, M	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$

$[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0, \text{ M}$	$3 \cdot 10^{-2}$	0,3	1,2
$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0, \text{ N}$	3,0	3,0	3,0
$\alpha = [\text{BrO}_3^-]_0 / [\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0$	2	0,2	0,05
Режим колебаний	Релаксационный	Переходный	Квазигармонический

Навески KBrO_3 и малоновой кислоты, рассчитанные на общий объём рабочего раствора 10 мл, помещают в два стаканчика, добавляют в каждый по 4 мл 3N H_2SO_4 .

Запись кинетической кривой

Включают спектрофотометр, переходят в режим «кинетика», задают длину волны 380 нм, время записи – 20 мин, интервал между точками – 2 с (для опытов 1–2) или 0,5 с (для опыта 3), диапазон измерения оптической плотности (0,0–1,2). Проводят подготовку к записи кинетической кривой, как указано в описании прибора.

Перед началом опыта объединяют в одном стаканчике приготовленные растворы KBrO_3 (4 мл) и малоновой кислоты (4 мл), добавляют 2 мл готового раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, перемешивают.

Кювету заполняют этим раствором на 2/3, устанавливают в кюветное отделение спектрофотометра, включают запись. Некоторое время заметных изменений оптической плотности может не происходить.

Колебательный режим возникает примерно через 10 мин после начала реакции. Вскоре после этого нужно осторожно перемешать раствор в кювете тонкой стеклянной или пластиковой палочкой. После наблюдения за колебаниями в течение нескольких минут перемешать раствор ещё раз и исследовать влияние добавления ионов Br^- и Ag^+ на протекание реакции (см. ниже вариант 2).

Дождаться окончания записи кинетической кривой. Сохранить данные, как указано в описании прибора.

Выполнить опыты 2 и 3 аналогичным образом.

Проследить за изменением формы колебаний при уменьшении параметра α . Попытаться объяснить это изменение на основе знания механизма реакции БЖ.

Вариант 2. Исследование зависимости периода и амплитуды колебаний от концентраций реагентов (опыты 4–7)

В квазигармоническом режиме исследовать зависимость периода и амплитуды колебаний от концентраций малоновой кислоты и бромата калия. Исследовать протекание реакции в четырёх рабочих растворах, концентрации реагентов в растворах приведены в табл. 13.3.

Навески KBrO_3 и малоновой кислоты, рассчитанные на общий объём рабочего раствора 10 мл, помещают в два стаканчика, добавляют в каждый стаканчик по 4 мл 3N H_2SO_4 .

Таблица 13.3

Концентрации реагентов в рабочих растворах для опытов 4–7

	Опыт 4	Опыт 5	Опыт 6	Опыт 7
$[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]_0, \text{M}$	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
$[\text{BrO}_3^-]_0, \text{M}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$
$[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0, \text{M}$	0,8	1,5	1,2	1,2
$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0, \text{M}$	1,5	1,5	1,5	1,5

Выполнить запись кинетической кривой, как указано выше.

Выполнить опыты 5–7 аналогичным образом. Нарисовать графики зависимости периода колебаний от логарифма концентрации бромата и малоновой кислоты. Ввиду того что процесс в целях упрощения методики проводят в кювете без перемешивания, амплитуду и период колебаний измеряют по первым периодам после перемешивания. При построении зависимостей учесть также значение периода колебаний, полученное в опыте 3.

Вариант 3. Влияния выбора катализатора на реакцию Белоусова – Жаботинского

Колебания в реакции окисления малоновой кислоты броматом возможны не только при использовании в качестве катализатора ионов церия. Подходящим катализатором является, например, фенантролиновый комплекс железа $\text{Fe}(\text{Phen})_3\text{SO}_4$. Эта система удобна тем, что визуально наблюдается более заметное изменение окраски раствора, цвет меняется от красного к бледно-синему.

При выполнении опыта используют два готовых раствора:

– раствор 1: 0,6 N H_2SO_4 ;

– раствор 2: 0,25 М $\text{Fe}(\text{Phen})_3\text{SO}_4$ в 0,6 N H_2SO_4 .

Кроме этого, два раствора объёмом 3 мл каждый студенты готовят самостоятельно:

– раствор 3: 0,32 М KBrO_3 в 0,6 N H_2SO_4 ;

– раствор 4: 1,2 М малоновая кислота в 0,6 N H_2SO_4 .

Включают спектрофотометр, переходят в режим «кинетика», задают длину волны 500 нм, время записи – 10 мин, интервал между точками – 2 с, диапазон измерения оптической плотности (0,0–1,2). Проводят подготовку к записи кинетической кривой, как указано в описании прибора.

Для приготовления рабочего раствора смешивают 3,0 мл раствора 3 и 3,0 мл раствора 4, затем добавляют 0,1 мл раствора 2 и перемешивают. Заполняют полученным раствором кювету ($l = 1$ см) и включают регистрацию кинетики, рекомендуется использовать спектрофотометр “Agilent 8453” или аналогичный. Выделяют спектры поглощения двух устойчивых состояний, между которыми происходят переходы.

Отчёт о работе должен содержать:

- сведения о начальной концентрации реагентов;
- кинетические кривые, соответствующие выбранному варианту выполнения работы (зависимость оптической плотности от времени);
- если есть возможность – спектры поглощения двух устойчивых состояний, между которыми происходят переходы;
- интерпретацию полученных данных.

Контрольные вопросы к работе К-17

1. Первая колебательная реакция в жидкой фазе, открытая Белоусовым.
2. Модель Лотка – Вольтерра (хищник – жертва). Покажите, что эта модель при малых отклонениях от равновесия приводит к незатухающим колебаниям.
3. Другие примеры систем, в которых наблюдаются химические колебания.
4. Опишите состав системы в выполняемой лабораторной работе.
5. Механизм Филда – Кереша – Нойеса реакции Белоусова – Жаботинского. Пользуясь схемой механизма, приведённой в методическом пособии, поясните последовательность процессов,

происходящих в системе. Чем обусловлено изменение окраски раствора?

6. Упрощённая модель реакции – орегонатор Филда и Нойеса.

Библиографический список к работе К-17

1. *Goldbeter A.* Biochemical oscillations and cellular rhythms: the molecular bases of periodic and chaotic behavior, Cambridge University Press: Cambridge, U. K., 1996.

2. *Колебания* и бегущие волны в химических системах. М.: Мир, 1988. (*Oscillations and traveling waves in chemical systems* // Eds. R. J. Field, M. Burger, A Wiley-Interscience. N. Y., 1985).

3. *Жаботинский А. М.* Периодические процессы окисления малоновой кислоты в растворе (исследование кинетики реакции Белоусова) // *Биофизика*. 1964. Т. 9. С. 306–311.

4. *Zaikin A. N., Zhabotinskii A. M.* Concentration wave propagation in a two-dimensional, liquid-phase self-oscillating system // *Nature*. 1970. Vol. 225. P. 535–537.

5. *Demas J. N., Diment D.* An oscillating chemical reaction with a luminescent indicator // *J. Chem. Educ.* 1973. Vol. 50. P. 357–358.

6. *Жаботинский А. М.* Периодические окислительные реакции в жидкой фазе // *ДАН СССР*. 1964. Т. 157. С. 392–395.

7. *Kasperek G. J., Bruice T. C.* Observations of an oscillating reaction. The reaction of potassium bromate, ceric sulfate and dicarboxylic acid // *Inorg. Chem.* 1971. Vol. 10. P. 382–386.

8. *Bornmann L., Busse H., Hess B.* Oscillatory oxidation of malonic acid by bromate. part 3. CO_2 and BrO_3^- titration // *Z. Naturforsch. C*. 1973. Vol. 28. P. 514–516.

9. *Noszticzus Z.* Periodic carbon monoxide evolution in an oscillating reaction // *J. Phys. Chem.* 1977. Vol. 81. P. 185–186.

10. *Jacobs S. S., Epstein I. R.* Effects of chloride ion on oscillations in the bromate-cerium-malonic acid system // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. Vol. 98. P. 1721.

11. *Field R. J.* Chemistry of inorganic systems exhibiting non-monotonic behavior. in *Theoretical chemistry: periodicities in chemistry and biology* (Eds. H. Eyring, D. Henderson). N. Y.: Academic Press, 1978. Vol. 4. P. 53–110.

12. *Noyes R. M., Field R. J., Tompson R. C.* Mechanism of reaction of Br(V) with weak, one-electron reducing agents // *J. Am. Chem. Soc.* 1971. Vol. 93. P. 7315–7316.
13. *Field R. J., Noyes R. M.* Oscillations in chemical systems, Part 4. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction // *J. Chem. Phys.* 1974. Vol. 60. P. 1877–1884.
14. *Bray W. C.* A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* 1921. Vol. 43. P. 1262–1267.
15. *Field R. J., Noyes R. M.* Oscillations in chemical systems, Part 5. Quantitative explanation of band migration in the Belousov–Zhabotinskii reaction // *J. Am. Chem. Soc.* 1974. Vol. 96. P. 2001–2006.
16. *Tyson J. J., Keener J. P.* Singular perturbation theory of traveling waves in excitable media (a review) // *Physica D.* 1988. Vol. 32. P. 327–361.
17. *Жаботинский А. М.* Концентрационные колебания. М.: Наука, 1974.
18. *Busse H. G.* A spatial periodic homogeneous chemical reaction // *J. Phys. Chem.* 1969. Vol. 73. P. 750.
19. *Эник П., А., Шум Н. С.* Фронтальное продвижение реакции окисления арсенита йодатом // *ДАН СССР.* 1955. Т. 100. С. 503–506.
20. *Gribschaw T. A., Showalter K., Banville D. L., Epstein I. R.* Chemical waves in the acidic iodate oxidation of arsenite // *J. Phys. Chem.* 1981. Vol. 85. P. 2152–2155.
21. *Hanna A., Saul A., Showalter K.* Chemical waves in the iodate-arsenous acid system, in *Non-linear phenomena in chemical dynamics* (Eds C. Vidal, A. Pacault). Springer-Verlag. Berlin. 1981. P. 160–165.
22. *DeKepper P., Epstein I. R., Kustin K.* Systematic design of chemical oscillators. 3. Bistability in the oxidation of arsenite by iodate in a stirred flow reactor // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. Vol. 103. P. 6121–6127.
23. *Hanna A., Saul A., Showalter K.* Detailed studies of propagating fronts in the iodate oxidation of arsenous acid // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. Vol. 104. P. 3838–3844.
24. *Glansdorff P., Prigogine I.* Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations. Wiley (Interscience). N. Y., 1971.

14. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

14.1. Каталитическое разложение пероксида водорода

Пероксид водорода – один из лучших окислителей с точки зрения доступности и экологической безопасности. Единственным побочным продуктом, образующимся из H_2O_2 , является вода, а по содержанию активного кислорода (47 %) H_2O_2 стоит на втором месте после O_2 . Процессы, основанные на использовании разбавленного водного пероксида водорода, считаются более безопасными и не требуют таких высоких температур и давлений, следовательно, и специальных реакторов, как те, где применяют более дешёвый молекулярный кислород.

Чистый пероксид водорода в полтора раза тяжелее воды, $\rho^{20} = 1,45 \text{ г/см}^3$. Его показатель преломления света (1,41) также намного больше, чем у воды (1,33). Хотя пероксид водорода иногда называют «сиропообразной жидкостью», его вязкость при комнатной температуре выше вязкости воды всего на 25 %. Безводный H_2O_2 замерзает при $-0,41^\circ\text{C}$, а его водные растворы – при значительно более низкой температуре: 30 %-й раствор – при -30°C , 60 %-й – при -53°C . Расчётное значение $T_{\text{кин}}$ H_2O_2 равно $150,2^\circ\text{C}$, т. е. заметно выше, чем $T_{\text{кин}}$ воды.

В результате протекания реакции разложения пероксида водорода $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$ выделяется очень много тепла: 2,88 кДж/г или 98 кДж/моль. Разложение в большинстве случаев протекает по цепному ион-радикальному механизму. Оно сопровождается образованием гидроксильных радикалов, имеющих большой окислительно-восстановительный потенциал относительно НВЭ (2,2 В при $\text{pH} = 7$ и 2,59 В при $\text{pH} = 0$)⁶. Поэтому концентрированные водные растворы H_2O_2 опасны, в их присутствии легко воспламеняются многие органические соединения, а при ударе такие смеси могут взрываться. Для хранения концентрированных растворов пероксида используют ёмкости из особо чистого алюминия или парафинированные стеклянные сосуды; 30 %-й раствор H_2O_2 , называемый пергидролем, также опасен: при

⁶ Электродная реакция $\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$.

попадании такого раствора на кожу она сразу белеет, при продолжительном действии возникает ожог.

Энергия связи O–O в молекуле H_2O_2 равна 214 кДж/моль. При комнатной температуре свободный от примесей пероксид водорода должен распадаться медленно, со скоростью 0,5 % в год. Однако на практике такая устойчивость наблюдается редко, поскольку число веществ, являющихся катализаторами реакции разложения пероксида водорода, весьма велико. Присутствие ничтожных количеств каталитических примесей в жидкости или на стенках реакционного сосуда приводит к быстрому разложению H_2O_2 . Энергия активации разложения чистого H_2O_2 составляет 73 кДж/моль, в присутствии ионов I^- она снижается до 56 кДж/моль, а при разложении H_2O_2 под действием фермента каталазы составляет всего 7 кДж/моль. Сильным каталитическим действием обладают аква-ионы большинства металлов переменной валентности (Os, Mn, Co, Pb, Pt, Cu, Fe). При длительном хранении растворов H_2O_2 в них добавляют ингибиторы и стабилизаторы (пирофосфат натрия, щавелевую, салициловую кислоты и др.).

Каталитическая активность аква-ионов железа в разложении пероксида водорода была обнаружена во второй половине XIX века. В 1894 г. Генри Фентон опубликовал работу «Окисление винной кислоты в присутствии железа», в которой показал, что система $FeSO_4/H_2O_2$ проявляет сильные окислительные свойства по отношению к некоторым органическим кислотам [1]. Позже было показано, что данная система, названная реактивом Фентона, является эффективным окислительным агентом для целого ряда органических веществ [2–4]. Вследствие большой окислительной силы образующихся при разложении пероксида водорода гидроксильных радикалов реактив Фентона используют в окислении множества органических веществ различного строения и состава.

В промышленности ферроперекисные системы используют для очистки сточных вод многих производств, в том числе химического, фармацевтического, текстильного, целлюлозно-бумажного и других производств. Применение реактива Фентона способствует значительному снижению токсичности стоков и улучшает биоразлагаемость органических загрязнителей.

Механизм разложения пероксида водорода

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что разложение H_2O_2 при $2 < \text{pH} < 4$ в присутствии аква-ионов железа ($[\text{Fe}^{\text{II}}] < 10^{-2} \text{ M}$) может быть описано следующей схемой, включающей ион-радикальные реакции и кислотно-основные равновесия [2].

Схема 14.1

Общая схема механизма реакции Фентона [5]

	Стадии	$k, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Тип
0	$\text{FeHO}_2^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^{\bullet}$		Иницирование
0'	$\text{FeHO}_2^{2+} + \text{FeOH}^{2+} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	5	
1	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$	(63–68)	Продолжение цепи
2	$\text{H}_2\text{O}_2 + \bullet\text{OH} \longrightarrow \text{HO}_2^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}$	$(1,7-3,3) \cdot 10^7$	
3	$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\bullet-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$(0,4-1,9) \cdot 10^9$	
3'	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^{\bullet} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$3 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^7$	
4	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^{\bullet} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	$(1,5-2) \cdot 10^6$	Обрыв цепи
5	$\text{Fe}^{2+} + \bullet\text{OH} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$(3-5) \cdot 10^8$	
6	$\text{HO}_2^{\bullet} + \text{HO}_2^{\bullet} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$(0,8-2) \cdot 10^6$	
7	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	$K_7 = 2,6 \cdot 10^{-12}$	Кислотно-основные равновесия
8	$\text{HO}_2^{\bullet} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}_2^{\bullet-}$	$K_8 = 3,6 \cdot 10^{-5}$	
9	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	$K_F = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	
10	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{FeHO}_2^{2+} + \text{H}^+$	$K_{10} = 2 \cdot 10^{-3}$	

Цепной механизм реакции был доказан с использованием метода ингибиторов. Длина цепи зависит от условий проведения реакции (соотношения концентраций Fe^{II} , H_2O_2 и pH). В условиях, выбранных в данной лабораторной работе, цепи являются длинными.

Если в растворе имеется большой избыток Fe^{2+} относительно окислителя, т. е. $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] > 2$, то весь пероксид водорода

расходуется на окисление Fe^{2+} , и выделение кислорода не происходит. Процесс включает стадии (1) и (5).

Скорость и механизм разложения H_2O_2 в системе Фентона сильно зависят от кислотности среды. При $\text{pH} > 3$ происходит гидролиз ионов железа, вследствие чего их каталитическая активность падает. Кроме этого, при значительном увеличении pH радикальный механизм разложения H_2O_2 может заменяться молекулярным, при котором перенос двух электронов от катализатора к субстрату происходит одновременно. По такому «слитному» механизму пероксид водорода разлагается в коллоидных растворах гидроксидов меди и железа в нейтральных и щелочных средах [3]. В более сложных системах (включающих металлокомплексы, ферменты), вследствие более высокой вероятности перехода железа в состояние окисления Fe(IV) и стабилизации иона железа окружающими лигандами, возрастает вероятность генерирования феррильной частицы FeO^{2+} в комплексно-связанном виде [4].

Решение системы кинетических уравнений, отвечающих схеме 14.1, приводит к достаточно громоздкому выражению, которое не подходит для быстрого сопоставления с экспериментальными данными. Исследование решения в нескольких частных случаях позволяет заключить, что в условиях, используемых в лабораторной работе, ожидаемый порядок по Fe^{3+} близок к 1, порядок по пероксиду водорода лежит в пределах от 1 до 1,5, порядок по H^+ , вероятно, несколько меньше 1.

При $\text{pH} \approx 2$, небольших концентрациях ионов железа и существенном избытке H_2O_2 по сравнению с содержанием железа для проведения предварительного кинетического анализа можно ограничиться учётом стадии зарождения цепи (0), дополненной стадией (10), одной стадией обрыва цепи (4) и стадий продолжения цепи (1, 2 и 3'). Стадия (3) приводят к тем же продуктам, что и стадия (3'). Эти стадии на схеме 14.1 выделены серым цветом. Активными частицами в этом механизме являются радикалы $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, ион-радикалы $\text{O}_2^{\cdot-}$ и ионы Fe^{2+} . Концентрация последних в условиях проведения лабораторной работы примерно на два порядка ниже, чем ионов Fe^{3+} . Студентам предлагается выполнить этот анализ самостоятельно и вывести зависимость скорости реакции от концентраций реагентов.

Поскольку в ходе каталитического диспропорционирования H_2O_2 выделяется молекулярный кислород, то удобным и весьма чувствительным методом слежения за кинетикой реакции является измерение давления газа при постоянном объёме или измерение объёма при постоянном давлении (волюмометрия).

14.2. Лабораторная работа К-18. Изучение реакции диспропорционирования пероксида водорода аква-ионами Fe^{2+}

Целью работы является определение порядков реакции по реагентам, эффективной константы скорости и энергии активации разложения H_2O_2 в присутствии аква-ионов Fe^{2+} в гомогенных условиях при $\text{pH} = 1-2$.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- мерные колбы: на 200 мл – 1 шт., на 100 мл – 1 шт.;
- конические колбы на 100 мл для титрования – 3 шт.;
- автоматическая пипетка на 1 мл;
- пипетка Мора на 10 мл;
- цилиндры на 25 мл – 2 шт.;
- стаканчики на 50 мл – 2 шт.;
- бюретка для титрования на 25 мл;
- бюретки на 25 мл для растворов пероксида водорода и воды;
- медицинский шприц на 5 мл;
- реактор с водяной рубашкой и буферной ёмкостью;
- магнитная мешалка;
- жидкостный термостат;
- дифференциальный датчик давления;
- АЦП и компьютер;
- 0,2 М раствор калия марганцовокислого для титрования;
- 0,6 N раствор серной кислоты;
- 0,2 N раствор серной кислоты;
- 30 %-й раствор пероксида водорода;
- соль Мора.

Схема установки

Реакция разложения пероксида водорода проводится в системе, состоящей из термостатируемого реактора, буферной ёмкости и дифференциального датчика давления (рис. 14.1).

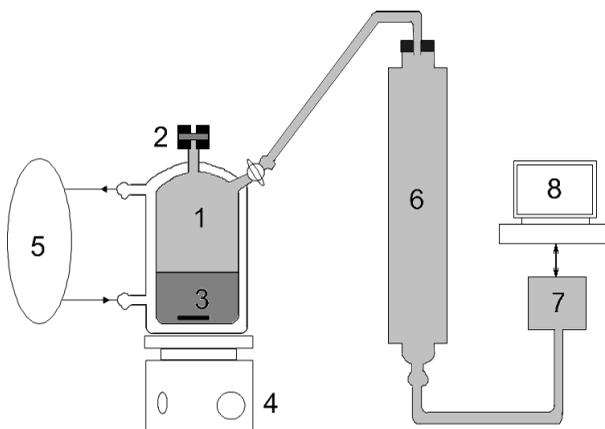


Рис. 14.1. Экспериментальная установка: 1 – стеклянный термостатированный реактор; 2 – инжектор с резиновой мембраной; 3 – жидкий раствор и якорёк магнитной мешалки; 4 – магнитная мешалка; 5 – термостат; 6 – буферная ёмкость; 7 – мембранный манометр; 8 – компьютер

Приготовление растворов

1. Водный раствор $\text{H}_2\text{O}_2 \approx 1,0 \text{ M}$.

Для приготовления раствора $\approx 1,0 \text{ M}$ пероксида водорода отобрать в мерный цилиндр 20 мл исходного 30 %-го раствора пероксида водорода, перенести в мерную колбу на 200 мл, довести дистиллированной водой до метки и перемешать. Точную концентрацию приготовленного раствора пероксида водорода определить титрованием. Для этого отобрать микропипеткой 1 мл раствора, перенести в коническую колбу, добавить 25 мл 0,6 N раствора серной кислоты и титровать раствором калия марганцевокислого до появления слабо-розового окрашивания. Провести три параллельных титрования.

При титровании протекает реакция:



2. Растворы 0,2 N и 0,6 N H_2SO_4 готовятся лаборантом.

3. Раствор 0,25 M аквакомплекса Fe^{2+} в 0,2N H_2SO_4 для опытов 1, 2, 3, 6 и 7.

Для приготовления этого раствора взять навеску соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (м. м. 374,1), перенести её в мерную колбу на 100 мл, растворить в 0,2 N серной кислоте и перемешать.

4. Раствор 0,5 М аквакомплекса Fe^{2+} для опыта 4.

5. Раствор 0,125 М аквакомплекса Fe^{2+} для опыта 5.

Растворы 4 и 5 готовятся с рассчитанными навесками соли Мора аналогично раствору 3.

Рабочий раствор, суммарный объём которого 50 мл, готовится непосредственно в реакторе. Количество добавляемых растворов предварительно рассчитывают, используя табл. 14.1.

Кислая среда необходима для предотвращения гидролиза ионов железа и окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} кислородом воздуха.

Таблица 14.1

Концентрации рабочих растворов

№ опыта	T, °C	Варьируемая концентрация	рН раствора	Концентрация		
				H_2O_2 моль/л	Fe^{2+} моль/л	H_2SO_4 г-ион/л
1	25	H_2O_2	измеряется	0,250	0,0125	0,01
2	25			0,125	0,0125	0,01
3	25			0,500	0,0125	0,01
4	25	Fe^{2+}	измеряется	0,25	0,0250	0,01
5	25			0,25	0,0063	0,01
6	25	H_2SO_4	измеряется	0,25	0,0125	0,02
7	25			0,25	0,0125	0,04
8	35	—	—	0,25	0,0125	0,01
9	45	—	—	0,25	0,0125	0,01

В серии опытов с варьированием рН в маленьких химических стаканчиках готовят по 50 мл водных растворов, содержащих нужные концентрации всех компонентов: H_2O_2 , H_2SO_4 , Fe^{2+} , термостатируют стакан при 25 °C и измеряют рН раствора.

Порядок выполнения работы

Рассчитать объёмы всех растворов, добавляемых в реактор, исходя из того, что общий объём жидкости в реакторе должен быть 50 мл. В реактор опустить якорёк для перемешивания, притлить из

бюреток рассчитанные объёмы воды и раствора 1 пероксида водорода (в опытах 4 и 5 также добавляют раствор 0,2 N H₂SO₄). Реактор установить на магнитную мешалку, термостатировать в течение 10 мин.

Перед началом опыта запустить на компьютере регистрацию данных с датчика давления.

После термостатирования реактора ввести через резиновую мембрану 2,5 мл раствора сернокислого железа при помощи шприца. Первоначальный скачкообразный рост давления связан с введением раствора в замкнутую систему. После небольшой задержки начинается рост давления за счёт выделения кислорода при разложении пероксида. Давление сначала возрастает приблизительно линейно. Через некоторое время становится заметно, что рост давления постепенно замедляется.

Порядки реакции по H₂O₂, катализатору и H⁺ определяют методом начальных скоростей. Проводят три серии опытов, в которых концентрации двух компонентов фиксированы, а концентрация третьего варьируется. Это могут быть опыты (1–3), (1, 4, 5) и (1, 6, 7).

При проведении опытов с целью определения энергии активации реакции можно использовать метод начальных скоростей или обрабатывать данные, предполагая первый порядок по H₂O₂. Для расчёта константы скорости реакции необходимо знание количества кислорода, выделяющегося при полном разложении пероксида. При высокой температуре, например при 45 °С, когда реакция заканчивается быстро, можно дождаться выхода кинетической кривой на плато и зафиксировать конечное значение давления. В остальных случаях рекомендуется рассчитывать давление кислорода на «бесконечности» исходя из знания концентрации пероксида в рабочем растворе.

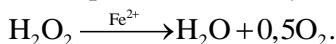
При выполнении лабораторной работы в течение одного занятия рекомендуется ограничиться измерением порядка реакции по одному или двум реагентам или определить порядок реакции по одному реагенту и найти энергию активации.

Обработка экспериментальных данных

При нахождении порядка реакции по H₂O₂, катализатору и H⁺ методом начальных скоростей единицы измерения скорости не

важны. Например, для определения порядка реакции по пероксиду достаточно построить зависимость $\ln \frac{dP_{O_2}}{dt} \Big|_{t=0}$ от $\ln H_2O_2$ и из наклона получившейся зависимости определить порядок реакции. Порядки реакции по остальным компонентам определяются аналогично.

Для нахождения константы скорости реакции необходимо записать и проинтегрировать систему кинетических уравнений. Однако если установлено, что наблюдаемый порядок по пероксиду близок к единице, то для нахождения эффективной константы скорости $k_{эфф}$ можно действовать исходя из того, что многостадийной реакции разложения пероксида водорода соответствует брутто-уравнение



Если реакция идёт при постоянном объёме и имеет первый порядок по H_2O_2 , то

$$-\frac{dn_{H_2O_2}}{dt} = k_{эфф} \cdot n_{H_2O_2},$$

где $n_{H_2O_2}$ – текущее количество молей пероксида водорода в реакторе. Очевидно, что $n_{H_2O_2}^0 - n_{H_2O_2} = 0,5n_{O_2}$ и $n_{H_2O_2}^0 = 0,5n_{O_2}^\infty$. Поэтому

$$0,5 \cdot \frac{dn_{O_2}}{dt} = k_{эфф} \cdot (0,5 \cdot n_{O_2}^\infty - n_{O_2}),$$

где n^0 , n^∞ и n – число молей кислорода или пероксида в начале реакции, по завершении реакции и в ходе реакции соответственно.

Отсюда следует

$$\frac{dP_{O_2}}{dt} = k_{эфф} \cdot (P_{O_2}^\infty - P_{O_2}),$$

так как давление кислорода пропорционально числу молей. После интегрирования имеем:

$$\ln \frac{P_{O_2}^\infty}{P_{O_2}^\infty - P_{O_2}} = k_{эфф} \cdot t.$$

Построив график зависимости левой части этого выражения от времени, можно определить эффективную константу скорости реакции.

Если зарегистрированы лишь начальные участки кинетических кривых, то необходимо рассчитать $P_{O_2}^\infty$ исходя из соотношения

$$C_{H_2O_2}^0 \cdot V_{ж.ф.} = \frac{2V_{г.ф.} P_{O_2}^\infty}{RT},$$

где $C_{H_2O_2}^0$ – начальная концентрация H_2O_2 (моль/л), $V_{ж.ф.} = 0,05$ л, $V_{г.ф.} = 2,956 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, $P_{O_2}^\infty$ – давление кислорода после завершения реакции (Па). Следует учитывать, что в некоторых опытах начальная концентрация H_2O_2 варьируется.

Для определения энергии активации результаты опытов (1, 8, 9) заносят в табл. 14.2.

Таблица 14.2

Расчёт энергии активации

Температура, К	$1000/T$, K^{-1}	$k_{эфф.}$, c^{-1}	$\ln k_{эфф.}$
298			
308			
318			

Из графика зависимости $\ln(k_{эфф.})$ от $1000/T$ находят эффективную энергию активации $E_{эфф.}$

Отчёт о работе должен содержать:

- сведения о начальной концентрации реагентов и температуре проведения реакции;
- первичные данные: кривые зависимости давления в установке от времени при протекании реакции;
- графики, по которым определяли порядки реакции по реагентам и их найденные значения;
- графики для определения значения $k_{эфф.}$, построенные в предположении, что реакция имеет первый порядок по H_2O_2 ;
- график, по которому определяли энергию активации и найденное значение энергии активации.

Выполнение работы К-18 волюмометрическим методом

Лабораторная работа может выполняться путём измерения объёма выделившегося кислорода при постоянном давлении. Для контроля давления используется специальная конструкция экспериментальной установки.

Схема волюмометрической установки представлена на рис. 14.2. Термостатируемый реактор помещён на магнитную мешалку, соединен с измерительной газовой бюреткой $V = 50$ мл и снабжён инжектором в виде разборной пробки с резиновой мембраной, позволяющим вводить с помощью шприца раствор катализатора в реакцию смесь без разгерметизации системы.

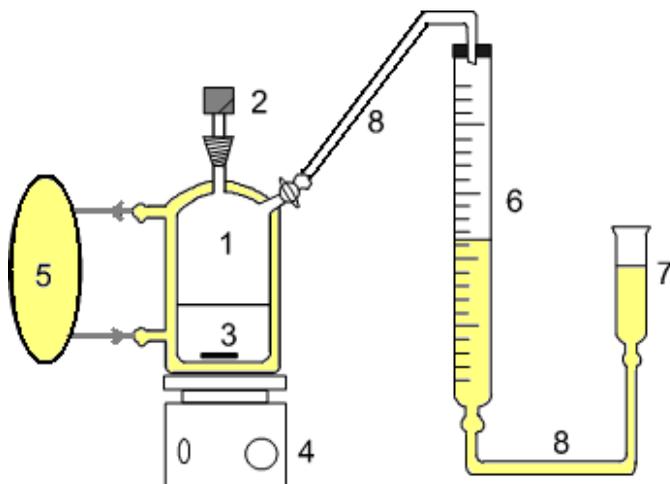


Рис. 14.2. Волюмометрическая установка: 1 – стеклянный термостатируемый реактор; 2 – инжектор с резиновой мембраной; 3 – якорёк магнитной мешалки; 4 – магнитная мешалка; 5 – термостат; 6 – газовая бюретка на 50 мл; 7 – уравнивательная склянка; 8 – шланги

В реактор заливают рассчитанные количества воды и раствора пероксида водорода. Затем в него помещают якорёк и включают магнитную мешалку. Реактор закрывают пробкой-инжектором и соединяют шлангом с газовой бюреткой, предварительно заполненной почти доверху водой (путём поднятия уравнивательной склянки). Включают циркуляцию воды от термостата через рубашку реактора, дожидаются установления температуры $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Перед началом опыта установку проверяют на герметичность. Для этого уравнительную склянку опускают так, чтобы уровень воды в ней был ниже (примерно на 30–50 см) уровня воды в бюретке; последний при этом опустится и установится на некотором делении бюретки. Если это положение не изменится в течение 2–3 мин, установку можно считать герметичной; в противном случае уровень воды в бюретке будет непрерывно опускаться.

После проверки герметичности установки уравнивают высоту воды в бюретке и уравнительной склянке, приводя тем самым давление внутри установки к атмосферному. Затем через инжектор шприцем на 5 мл быстро вводят в реактор 1–5 мл 0,25 М раствора Fe(II) (раствор 3) и включают секундомер. Начинают измерять по бюретке объём выделяющегося кислорода (ΔV , мл) в зависимости от времени (Δt , мин), обычно через каждые 0,5–2,0 мин. При этом по мере понижения уровня воды в бюретке уравнительную склянку опускают так, чтобы в моменты измерений уровни воды в бюретке и уравнительной склянке находились на одной горизонтальной прямой. Опыт можно считать законченным, когда объём выделившегося O_2 составит 40–50 мл.

Выполняют опыты, перечисленные в табл. 14.1. Обработка данных описана в предыдущем разделе.

Контрольные вопросы

1. Реактив Фентона.
2. Механизм реакции разложения пероксида водорода в водном растворе, содержащем ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .
3. Проанализируйте механизм реакции разложения пероксида водорода в водном растворе, используя квазистационарное приближение.
4. Схема установки, использующей принцип измерения давления выделившегося газа.
5. Методы определения порядка реакции.
6. Предложите метод нахождения константы скорости реакции первого порядка, не требующий определения давления выделившегося кислорода после завершения реакции.

7. Примеры применения пероксида водорода в химических процессах и в производстве.
8. Схема установки, использующей принцип измерения объёма выделившегося газа.

Библиографический список

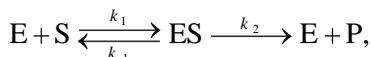
1. *Fenton H. J. H.* Oxidation of tartaric acid in presence of iron // *J. Chem. Soc., Trans.* 1894. N. 65. P. 899–911.
2. *Сычев А. Я., Исак В. Г.* Соединения железа и механизмы гомогенного катализа активации O_2 , H_2O_2 и окисления органических субстратов // *Успехи химии.* 1995. Т. 64. № 12. С. 1183–1209.
3. *Елизарова Г. Л., Матвиенко Л. Г., Пармон В. Н.* Гидроксиды железа – новые катализаторы окислительных реакций в водных растворах // *Кинетика и катализ.* 2000. Т. 41. С. 839–845.
4. *Kaizer J., Klinker E., Oh Na Y. et. al.* Stable nonheme FeIVO complexes that can oxidize C-H bonds of cyclohexane at room temperature // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 472–473.
5. *Сычёв А. Я., Исак В. Г.* Гомогенный катализ соединениями железа. Кишинев: Штиинца, 1988.

15. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ФЕРМЕНТОВ

15.1. Уравнение Михаэлиса – Ментен

Ферменты как природные катализаторы многочисленных химических превращений, происходящих в живой клетке, обладают уникальными свойствами, прежде всего высокой хемо-, регио-, стереоспецифичностью по отношению к субстрату и типу реакции. Ферментативные реакции протекают в водных средах в мягких условиях при температурах ниже 100 °С и при нейтральных значениях рН. Ферменты катализируют превращение либо D-, либо L-изомера субстрата. Например, в рацемической смеси аминокислот фермент аминоксилаза гидролизует только производные L-аминокислот. В продуктах ферментативной реакции содержание одного из энантиомеров (R- или S-; D- или L-) может достигать 99,5 %. Именно регио- и стереоспецифичность биокатализа является его главным отличием от традиционного химического катализа.

Схема простейшей односубстратной ферментативной реакции может быть представлена в виде



где E – фермент, S – субстрат, ES – фермент-субстратный комплекс, P – продукт реакции. Эту схему можно анализировать в квазиравновесном или квазистационарном приближении [1–3]. Оба подхода приводят к уравнению для скорости реакции, называемому уравнением Михаэлиса – Ментен:

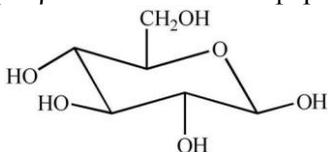
$$W = \frac{k_2[E_0][S]}{K_M + [S]} = \frac{W_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]}, \quad (15.1)$$

где W – начальная скорость реакции, $[E_0]$ – общая концентрация фермента, $[S]$ – начальная концентрация субстрата, K_M – комбинация констант k_1 , k_{-1} и k_2 , называемая константой Михаэлиса.

15.2. Окисление углеводов кислородом под действием глюкозооксидазы

Глюкоза – моносахарид, относящийся к группе альдогексоз. В природе встречается только D-глюкоза, которая в водных растворах

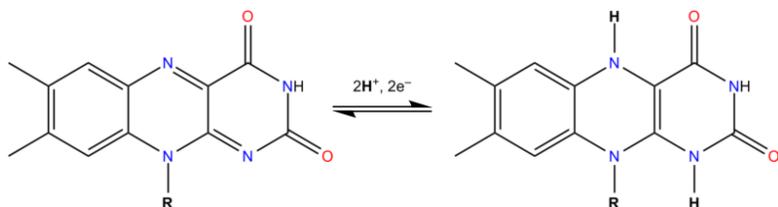
находится в виде смеси двух аномеров: α (36 %) и β (64 %). Самый устойчивый таутомер – β -D-глюкоза в конформации кресла.



В крови человека содержится ряд углеводов, из которых глюкоза является самым важным.

Глюкозооксидаза (D-глюкозо-1-оксидаза) – фермент, окисляющий β -D-глюкозу до глюконо-1,5-лактона. При этом образуется перекись водорода [4].

Молекула глюкозооксидазы имеет четвертичную структуру и состоит либо из 2, либо из 4 субъединиц в зависимости от источника его выделения (бактерии, микроскопические грибы, плесень). Каждая субъединица содержит одну молекулу прочно связанного *кофермента* – флавин-аденин динуклеотида (ФАД), непосредственно участвующего в окислительно-восстановительных превращениях субстратов – глюкозы и кислорода.

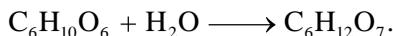


В процессе реакции ФАД (окисленная форма) принимает два электрона и два протона и восстанавливается до ФАД-Н₂. При взаимодействии ФАД-Н₂ с молекулярным кислородом образуется перекись водорода и ФАД в окисленной форме.

Реакция окисления β -D-глюкозы в глюконо-1,5-лактон под действием глюкозооксидазы протекает с высокой скоростью при комнатной температуре:

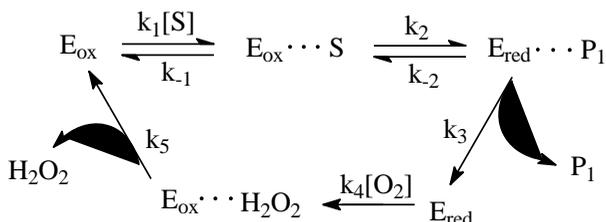


Образовавшийся глюконо-1,5-лактон в водном растворе самопроизвольно гидролизуется с образованием глюконовой кислоты:

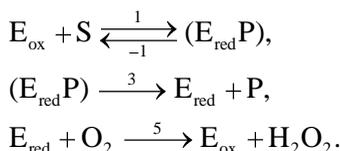


Ферментативная реакция протекает по «пинг-понг»-механизму, т. е. стадийно с последовательным присоединением сначала первого субстрата (глюкозы), затем второго субстрата (кислорода), без образования тройного фермент-субстратного комплекса.

Действие глюкозооксидазы можно представить следующей кинетической схемой:



где S – глюкоза, P_1 – глюконолактон, E_{ox} – фермент с окисленной формой ко-фермента, E_{red} – фермент с восстановленной формой ко-фермента. Для облегчения анализа можно несколько упростить эту схему:



При стационарном протекании реакции $W_3 = W_5$:

$$k_3[E_{\text{red}}P] = k_5[E_{\text{red}}][\text{O}_2].$$

Предположим, что первая стадия является равновесной. Тогда общая концентрация фермента равна

$$[E_0] = [E_{\text{ox}}] + [E_{\text{red}}] + [E_{\text{red}}P] = \frac{[E_{\text{red}}P]}{K_1[S]} + \frac{k_3[E_{\text{red}}P]}{k_5[\text{O}_2]} + [E_{\text{red}}P].$$

Скорость реакции равна скорости образования продукта P:

$$W = \frac{d[P]}{dt} = k_3[E_{\text{ред}}P] = \frac{k_3[E_0]}{\frac{1}{K_1[S]} + \frac{k_3}{k_5[O_2]} + 1} = \frac{k_3[E_0][S]}{\frac{1}{K_1} + \left(\frac{k_3}{k_5[O_2]} + 1\right)[S]}$$

При $\left(\frac{k_3}{k_5[O_2]} \ll 1\right)$ и $\left(\frac{k_3}{k_5[O_2]} \gg 1\right)$ имеем соответственно

$$W = \frac{k_3[E_0][S]}{K_1^{-1} + [S]}, \quad W_{\text{max}} = k_3[E_0],$$

$$W = \frac{k_5[O_2][E_0][S]}{k_5[O_2]/k_3 K_1 + [S]}, \quad W_{\text{max}} = k_5[O_2][E_0].$$

Если принять концентрацию O_2 постоянной, то оба уравнения по форме совпадают с классическим уравнением Михаэлиса – Ментен для односубстратной реакции (15.1).

Предложенные в практикуме лабораторные работы по ферментативному катализу посвящены исследованию специфических свойств ферментов и кинетики их действия на примере изучения реакции окисления глюкозы кислородом воздуха под действием глюкозооксидазы.

15.3. Лабораторные работы

15.3.1. Работа К-19. Изучение специфичности действия глюкозооксидазы. (Спектрофотометрия)

Целью работы является изучение одного из уникальных свойств ферментативного катализа – специфичности фермента по отношению к субстрату. Благодаря этому свойству ферменты широко используются в аналитической химии для селективного определения важных метаболитов в многокомпонентных средах. Например, глюкозооксидаза применяется в клинических анализах для определения содержания глюкозы в крови. При ферментативном окислении глюкозы образуется эквивалентное количество перекиси, которая может определяться йодометрически. В современных глюкометрах образовавшаяся перекись водорода под действием фермента пероксидазы окисляет органические соединения (4-аминоантипирин, N,N-дизамещённый анилин) с образованием

окрашенных продуктов [5]. Измерение концентрации глюкозы в крови занимает всего несколько секунд.

Для определения специфичности фермента глюкозооксидазы используют набор углеводов (глюкозу, маннозу, галактозу) и сравнивают скорости ферментативного окисления этих субстратов растворённым кислородом из воздуха.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- мерная колба на 250 мл – 1 шт.;
- стакан на 200 мл – 1 шт.;
- стаканчики на 25 мл – 4 шт.;
- рН-метр;
- спектрофотометр, кварцевая кювета толщиной 1 см;
- автоматические микропипетки на 5 и 10 мкл;
- набор углеводов;
- 9 %-й раствор молибдата натрия;
- калий фосфорнокислый однозамещённый;
- 0,1 N раствор NaOH;
- калий йодистый;
- раствор глюкозооксидазы (хранится в холодильнике);
- стандартный раствор с рН = 6,86 для калибровки рН-метра.

Рабочий раствор для измерения скорости ферментативной реакции готовят непосредственно в кювете спектрофотометра. Для этого в кювете смешивают приготовленные заранее реагенты (KI-реактив, раствор углевода, буфер), термостатируют до нужной температуры. Реакцию начинают добавлением фермента, немедленно интенсивно перемешивают и записывают кинетическую кривую. Регистрация длится 1–5 мин в зависимости от количества добавленного фермента. Каждый эксперимент воспроизводят 2–3 раза.

Приготовление 0,05 М калий-фосфатного буфера рН 6,0

Провести проверку рН-метра по стандартному раствору с рН = 6,86 при 25 °С.

1,71 г калия фосфорнокислого однозамещённого растворить в дистиллированной воде в стакане объёмом 200 мл. С помощью раствора NaOH довести величину рН буферного раствора до

значения 6,0. Перенести содержимое стакана в мерную колбу на 250 мл, довести до метки дистиллированной водой.

Приготовление KI-реактива

0,83 г калия йодистого растворить в 8 мл буферного раствора рН 6,0, добавить 2 мл 9 %-го раствора молибдата натрия, перемешать. KI-реактив должен быть свежеприготовленным и использоваться в течение одного занятия.

Приготовление 10 %-х растворов углеводов

0,5 г углевода растворить в 5 мл буферного раствора рН 6,0.

Выполнение работы

Запись кинетических кривых проводят при длине волны $\lambda = 350$ нм. Опыты проводят при комнатной температуре.

В кварцевую кювету длиной 1 см помещают:

– 0,4 мл 10 %-го раствора углевода;

– 0,5 мл KI-реактива;

– 1,1 мл буферного раствора рН 6,0.

Общий объём раствора в кювете 2 мл, начальная концентрация углевода – 2 %.

Автоматической микропипеткой вносят 5 или 10 мкл раствора фермента, интенсивно перемешивают и записывают кинетическую кривую. Опыт воспроизводят 2–3 раза.

Выделившаяся в результате ферментативной реакции перекись водорода взаимодействует с KI-реактивом:



В результате образуется I_3^- , который обладает интенсивным поглощением в ближней УФ-области. В максимуме линии поглощения при 350 нм коэффициент экстинкции $\varepsilon = 2,5 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

Результаты записывают в табл. 15.1.

Таблица 15.1

Результаты измерений

Субстрат	Начальная скорость реакции, моль H_2O_2 в 1 мин на 1 мкл раствора глюкозооксидазы	Относительная активность, %
β -D-глюкоза		100
Манноза		

Галактоза		
-----------	--	--

На основании полученных данных делают вывод о специфичности действия глюкозооксидазы.

Отчёт о работе должен содержать:

- сведения об условиях протекания ферментативной реакции: значение рН, температура, начальная концентрация углеводов;
- первичные экспериментальные данные в виде табл.15.1;
- вывод о специфичности действия глюкозооксидазы.

15.3.2. Работа К-20. Определение кинетических параметров ферментативного окисления глюкозы кислородом под действием глюкозооксидазы. (Спектрофотометрия)

Целью работы является определение константы Михаэлиса K_M и максимальной скорости W_{\max} реакции окисления глюкозы кислородом под действием фермента глюкозооксидазы. При обработке данных используется уравнение Михаэлиса – Ментен (15.1):

$$W = \frac{W_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]},$$

где W – начальная скорость ферментативной реакции, моль·л⁻¹·с⁻¹; W_{\max} – максимальная скорость реакции; K_M – константа Михаэлиса, моль/л; $[S]$ – концентрация субстрата (глюкозы), моль/л. Концентрация растворённого кислорода в равновесии с воздухом составляет 0,24 мМ при 25 °С. За время проведения опыта концентрация O₂ меняется незначительно, однако скорость реакции следует измерять на начальном участке кинетической кривой.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- мерная колба на 250 мл – 1 шт.;
- стакан на 200 мл – 1 шт.;
- β-D-глюкоза;
- 9 %-й раствор молибдата натрия;
- калий фосфорнокислый однозамещённый;
- 0,1 N раствор NaOH;
- калий йодистый;
- раствор глюкозооксидазы (хранить в холодильнике).

- спектрофотометр, кварцевая кювета толщиной 1 см;
- рН-метр;
- автоматические микропипетки на 5, 10 и 200 мкл.

Измерение скорости ферментативной реакции проводят при комнатной температуре. Непосредственно в кювете спектрофотометра смешивают заранее приготовленные реагенты (KI-реактив, раствор глюкозы, буфер). Реакцию начинают добавлением фермента (5–10 мкл), немедленно интенсивно перемешивают и записывают кинетическую кривую. Регистрация длится 1–5 мин в зависимости от количества добавленного фермента. Каждый эксперимент воспроизводят не менее трёх раз.

Приготовление 0,05 М калий-фосфатного буфера рН 6,0

Провести поверку рН-метра по стандартному раствору с рН 6,86 при 25 °С.

1,71 г калия фосфорнокислого однозамещённого растворить в дистиллированной воде в стакане объёмом 200 мл. С помощью раствора NaOH довести рН полученного раствора до значения 6,0. Перенести содержимое стакана в мерную колбу на 250 мл, довести до метки дистиллированной водой.

Приготовление KI-реактива

0,83 г калия йодистого растворить в 8 мл буферного раствора рН 6,0, добавить 2 мл 9 %-го раствора молибдата натрия, перемешать. KI-реактив должен быть свежеприготовленным и использоваться в течение одного занятия.

Приготовление 10 %-го раствора глюкозы

1 г D-глюкозы растворить в 10 мл буферного раствора рН 6,0, выдержать не менее 2 часов для протекания реакции мутаротации с образованием смеси α - и β -D-глюкозы.

Выполнение работы

Запись кинетических кривых проводят при комнатной температуре на длине волны $\lambda = 350$ нм.

В кварцевую кювету толщиной 1 см помещают 0,5 мл KI-реактива, затем добавляют следующие объёмы 10 %-го раствора глюкозы и буферного раствора рН 6,0:

10 %-й раствор глюкозы, мкл	10	20	50	100	200	400	1000
буферный раствор, мл	1,5	1,5	1,45	1,4	1,3	1,1	0,5

Автоматической микропипеткой вносят 5 или 10 мкл раствора глюкозооксидазы, интенсивно перемешивают и записывают кинетическую кривую. Опыт воспроизводят не менее трёх раз. Плохая воспроизводимость обычно означает отсутствие навыков работы с микропипеткой. Обратитесь за помощью к преподавателю.

Обработка экспериментальных данных

По кинетическим кривым «оптическая плотность – время» определяют начальную скорость окисления глюкозы W_0 , равную скорости выделения перекиси водорода в ферментативной реакции. Концентрацию перекиси водорода, в свою очередь, определяют по реакции с KI-реактивом, в результате которой образуется I_3^- , имеющий максимум поглощения при 350 нм и коэффициент экстинкции $\varepsilon = 2,5 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.



Начальная скорость реакции в единицах [моль H_2O_2 в 1 мин на 1 мкл раствора глюкозооксидазы] измеряется по начальному участку кинетической кривой, когда концентрацию растворённого кислорода можно считать приблизительно постоянной.

Строят график зависимости скорости реакции от времени, экстраполируя к $t = 0$ определяют начальную скорость.

Затем строят график зависимости начальной скорости реакции W_0 , отнесённой к 1 мкл раствора фермента, от начальной концентрации глюкозы в растворе $[S_0]$. Обработку экспериментальных данных проводят графически в координатах Лайнувера – Берка: $1/W_0$ — $1/[S_0]$ и Корниш – Боуден: W_0 — $W_0/[S_0]$:

$$\frac{1}{W_0} = \frac{1}{W_{\max}} + \frac{K_M}{W_{\max}} \cdot \frac{1}{[S_0]}, \quad (15.2)$$

$$W_0 = W_{\max} - K_M \cdot \frac{W_0}{[S_0]}. \quad (15.3)$$

Из полученных графиков вычисляют константу Михаэлиса для глюкозы K_M и максимальную скорость реакции W_{\max} .

Отчёт о работе должен содержать:

- сведения об условиях протекания ферментативной реакции: значение pH, температура, начальная концентрация глюкозы;
- первичные экспериментальные данные (график зависимости W_0 — $[S_0]$);
- графики, по которым определяли значения константы Михаэлиса и найденные значение K_M и максимальной скорости реакции W_{\max} .

Контрольные вопросы

1. Катализ. Ферментативный катализ и его характерные отличия от традиционного химического катализа.
2. Приближённые методы решения системы кинетических уравнений сложной реакции.
3. Квазиравновесное и квазистационарное приближения.
4. Решите систему кинетических уравнений реакции окисления глюкозы в квазистационарном приближении.
5. Уравнение Михаэлиса – Ментен. Решите систему кинетических уравнений простейшей односубстратной ферментативной реакции в квазистационарном приближении.
6. Решите систему кинетических уравнений простейшей односубстратной ферментативной реакции в квазиравновесном приближении.
7. Какова размерность константы Михаэлиса? Каков её смысл?
8. Анаморфозы для расчёта K_M и максимальной скорости реакции W_{\max} .
9. Оцените изменение концентрации кислорода в реакционной среде за время записи кинетической кривой. Растворимость кислорода в воде указана выше.
10. Принципиальная схема однолучевого спектрофотометра.

Библиографический список

1. Березин И. В., Клёсов А. А. Практический курс ферментативной кинетики. М.: МГУ, 1976.

2. Корниш-Боуден Э. Основы ферментативной кинетики М.: Мир, 1979. 280 с.

3. Галимова М. Х. Ферментативная кинетика: Справочник по механизмам реакций. М.: КомКнига, 2007.

4. Гульй М. Ф., Билай В. И. и др. Фермент глюкозооксидаза и его применение. Киев: Наукова Думка, 1964.

5. Heinzerling P., Schrader F., Schanze S. Measurement of Enzyme Kinetics by Use of a Blood Glucometer: Hydrolysis of Sucrose and Lactose // J. Chem. Educ. Vol. 89. P. 1582–1586, 2012.

16. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

16.1. Каталитическая реакция в открытой системе

Катализ – это изменение скорости химической реакции под влиянием веществ – катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав. Если система состоит из несколько фаз, а реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах, мы имеем дело с *гетерогенным катализом*. Катализаторы могут увеличивать скорости химических реакций и направлять химические превращения в сторону образования одного из термодинамически возможных продуктов за счёт того, что скорости различных реакций ускоряются катализаторами в различной степени. Например, разложение изопропанола в присутствии γ - Al_2O_3 приводит к образованию пропилена и воды, а в присутствии меднохромового катализатора – к образованию ацетона и водорода. Катализаторы не смещают положения химического равновесия, позволяя быстрее достигать состояния равновесия системы.

Систему называют *открытой*, если возможен обмен с окружающей средой, как веществом, так и энергией. Примером является проточный химический реактор. На вход проточного реактора непрерывно подаётся исходная реакционная смесь (ИРС), на выходе выводятся продукты реакции. Химическое превращение идёт в реакционной зоне, где имеется область повышенной температуры и находится катализатор. Если реакция проводится в стационарных условиях, состав реакционной смеси на выходе реактора не зависит от времени. При этом состав смеси внутри реактора, вообще говоря,

различен в разных точках. Удобно проводить процесс в режиме *идеального вытеснения* или в *режиме идеального смешения*. В первом случае пренебрегают перемешиванием реакционной смеси на макроскопических масштабах, во втором – состав смеси в пределах всего объёма реактора полагают равным составу смеси на выходе. В лабораторной практике проточные реакторы часто используют при изучении гетерогенных каталитических реакций.

Реактор идеального вытеснения характеризуется тем, что можно пренебречь изменением состава реакционной смеси, проходящей через реактор, за счёт перемешивания. Можно полагать, что в режиме идеального вытеснения каждая порция реакционной смеси проходит через реактор, не перемешиваясь с соседними. По этой причине можно рассматривать каждую порцию газовой смеси, протекающей через реактор, как закрытую систему. Эта система в течение некоторого времени (*времени контакта* τ) находится в области повышенной температуры в контакте с катализатором. Время контакта рассчитывается как отношение объёма катализатора V (мл) к скорости потока реакционной смеси u (мл/с):

$$\tau = V/u.$$

Его можно увеличивать, уменьшая скорость потока реакционной смеси или увеличивая навеску катализатора.

16.2. Кинетика гетерогенной каталитической реакции

Гетерогенная каталитическая реакция с точки зрения её кинетики всегда является сложной и состоит из нескольких стадий: диффузии реагентов и продуктов, адсорбции/десорбции реагентов и продуктов, а также самого химического превращения [1].

Рассмотрим наиболее простой случай, когда реагенты и продукты находятся в газовой фазе, процесс протекает в закрытой системе при постоянном объёме по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда. Лимитирующей стадией является поверхностная реакция, адсорбция реагентов описывается изотермой Ленгмюра. При этом скорость W мономолекулярной реакции $A \rightarrow B + C$ равна

$$W = k' \Theta_A = k' \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C}.$$

Здесь k' – константа скорости поверхностной реакции, Θ_A – степень заполнения поверхности, K_i – константы равновесия

адсорбции. Если продукты реакции адсорбируются слабо, то

$$W = k' \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}.$$

Видно, что наблюдаемый порядок реакции может изменяться от нулевого до первого. В последнем случае

$$W = k' K_A P_A = k P_A = k P_A^0 (1 - x) \text{ или } W = k C_A^0 (1 - x),$$

где P_A^0 и C_A^0 – начальное давление и концентрация реагента, x – степень превращения, k – наблюдаемая константа скорости.

Если процесс происходит в проточном реакторе, связь скорости реакции и степени превращения может быть более сложной.

16.3. Лабораторная работа К-21. Определение энергии активации реакции дегидратации изопропанола. (Хроматография)

Дегидратация изопропанола на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ протекает с заметной скоростью уже при 200 °С. Реакция является необратимой, порядок реакции при выбранных условиях близок к первому. Наряду с пропиленом, в результате реакции в небольших количествах образуется эфир – продукт межмолекулярной дегидратации. Его доля уменьшается при увеличении температуры и времени контакта.

Цели работы:

- измерить при трёх температурах степень превращения изопропанола как функцию времени контакта;
- проверить предположение, что порядок реакции близок к первому;
- найти при трёх температурах константы скорости реакции и рассчитать энергию активации;
- оценить по справочным данным константу равновесия исследуемой реакции при 240 °С. Убедиться, что реакция является необратимой, т. е. равновесие сильно сдвинуто в сторону образования продуктов (воды и пропилена).

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

Для выполнения работы необходима установка, основной частью

которой является газовый хроматограф. Возможная схема установки приведена на рис. 2.2. Установка, которая используется в данной работе, отличается от неё лишь тем, что баллоны 1 и 2 содержат гелий.

Основные узлы и системы установки:

- система дозирования газа;
- система дозирования паров жидкости;
- блок реактора;
- система хроматографического анализа;
- система коммуникаций и термошкаф;
- система управления и сбора данных на основе компьютера.

Система дозирования газа, который необходим для транспорта паров изопропанола, состоит из баллона с гелием, редуктора и регулятора расхода газа.

Исходное вещество (изопропанол) залито в сатуратор. Пары изопропанола подаются в реактор в токе гелия. В реакторе реализуется режим полного вытеснения. Реактор помещён в безградиентную печь. Объём реактора $V_{p-ра}$ равен 1 см^3 .

Экспериментальная установка и метод газовой хроматографии, который используется для выполнения лабораторной работы, описаны в разделе 2.

Система коммуникаций состоит из двух 6-ходовых кранов, один из которых является краном-дозатором и служит для ввода пробы в хроматограф. Второй кран позволяет выбрать объект анализа: исходная реакционная смесь (ИРС) или смесь продуктов реакции (СПР).

Хроматограф снабжен набивной колонкой (неподвижная фаза – карбовакс) и детектором по теплопроводности (катарометром). Измеряемой величиной является площадь пика.

Работа может выполняться в ручном режиме, когда задание уставок температуры, скорости потока газа, переключение кранов, пуск и конец анализа производятся оператором, или в автоматическом режиме.

Порядок работы

Включить хроматограф и установку, как указано в инструкции к ним. Задать температуру реактора $240 \text{ }^\circ\text{C}$ или иную указанную

преподавателем. Задать поток реакционной смеси $u = 1,5$ мл/с. Выполнить один раз анализ ИРС и дважды – анализ СПР.

Повторить измерения при нескольких значениях потока реакционной смеси (1,0; 0,5; 0,2; 0,15 мл/с) и трёх температурах. Определить площадь хроматографических пиков изопропанола S при анализе ИРС и СПР. Результаты занести в табл. 16.1.

Таблица 16.1

Результаты опытов

u , мл/с	$\tau = V_{p-ра}/u$, с	S_0	S	$\ln(S_0/S)$
1,5				
1,0				
0,5				
0,2				
0,15				

При протекании реакции изменяется число частиц, но, поскольку основным компонентом реакционной смеси является инертный газ, общий объём меняется незначительно. Обработка данных выполняется по той же процедуре, что и для реактора постоянного объёма.

Обработка результатов измерений

Кинетические данные, полученные в реакторе идеального вытеснения, в случае, когда в ходе реакции не меняется общее число частиц, обрабатываются по тем же формулам, что и данные, полученные в закрытой системе (см. приложение 16.1). Различие состоит лишь в том, что время t нужно заменить временем контакта τ . Время контакта по определению равно отношению объёма катализатора (мл) к объёмной скорости подачи смеси (мл/с).

Предполагается, что реакция имеет первый порядок по изопропанолу. Это предположение нужно проверить, пользуясь полученными данными. Для нахождения константы скорости первого порядка интегральным методом необходимо построить зависимость $\ln(S_0/S)$ от времени контакта. Одновременно можно сделать заключение о порядке реакции. Поскольку предполагается первый порядок, то для расчёта константы скорости нет необходимости пересчитывать площади пиков изопропанола в концентрацию.

Для определения энергии активации по трём значениям константы скорости реакции k , измеренных при трёх температурах, нужно заполнить табл. 16.2 и построить график зависимости $\ln(k)$ от $1000/T$, где T – температура в К.

Таблица 16.2

Таблица для расчёта энергии активации реакции

T	$1000/T$	k	$\ln(k)$

Отчёт о работе должен содержать:

- сведения о начальной концентрации реагентов и температуре проведения реакции;
- полученные данные в виде табл. 16.1 и 16.2;
- график, по которому определяли энергию активации и найденное значение энергии активации.

Контрольные вопросы

1. Проточные реакторы полного смешения и идеального вытеснения. Время контакта.
2. Кинетика реакции без изменения числа частиц в реакторе полного смешения.
3. Кинетика реакция без изменения числа частиц в реакторе идеального вытеснения.
4. Схема установки, используемой в работе. Подключение 6-портового крана по схеме крана-дозатора.
5. Кинетика гетерогенно-каталитической реакции, протекающей по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда в закрытой системе при постоянном объёме.
6. Связь наблюдаемой энергии активации с энергией активации поверхностной реакции и теплотой адсорбции, если наблюдаемый порядок реакции равен единице.

Библиографический список

1. *Киперман С.Л.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. 608 с.

Приложение 16.1.

Реакция в открытой системе при постоянном давлении

Используются следующие обозначения.

Символ	Величина	Связь с другими величинами	Размерность
V_p	Объём реактора	—	л
C_A^0 , C_A	Концентрация реагента на входе и выходе реактора	$C_A^0 = \frac{n'_{A0}}{u_0}$, $C_A = \frac{n'_A}{u}$	моль/л
ν_i	Стехиометрический коэффициент	Знак: для реагента (-), для продукта (+)	Безразм.
W	Скорость реакции	$W = \frac{1}{\nu_i} \frac{1}{V_p} \frac{dn_i}{dt}$	(моль/л)·с ⁻¹
u_0 и u	Объёмная скорость на входе и выходе реактора	—	л/с
n	Число молей		моль
n'_{A0} и n'_A	Потоки реагента А на входе и выходе реактора	$n'_A = n'_{A0}(1-x)$	моль/с
x	Степень превращения реагента А	$x = (n'_{A0} - n'_A)/n'_{A0}$	Безразм.
τ	Время контакта	$\tau = V_p/u_0$	с

Реактор полного смешения

Рассмотрим несколько примеров, начиная с наиболее простых.

Пример 1. Реакция первого порядка без изменения общего числа частиц $A \rightarrow B$.

Для реакции в закрытой системе кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A. \quad (16.1)$$

Если реакция протекает в открытой системе в проточном реакторе полного смешения, то в уравнение необходимо добавить

слагаемые, описывающие изменение концентрации вещества за счёт его втекания и вытекания:

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A + \frac{u_0 C_A^0}{V_p} - \frac{uC_A}{V_p}.$$

Поскольку для реакции без изменения числа частиц $u = u_0$, в стационарном состоянии получаем соотношение

$$k_1 C_A = \frac{u_0}{V_p} C_A^0 - C_A,$$

из которого легко найти стационарную концентрацию C_A . В данном примере при протекании реакции не происходит изменения объёма. Поэтому степень превращения x может быть найдена как

$$x = C_A^0 - C_A / C_A^0.$$

Пример 2. Реакция второго порядка без изменения числа частиц $2A \rightarrow C + D$.

В стационарном состоянии те же соображения приводят к уравнению

$$2k_1 C_A^2 = \frac{u_0}{V_p} C_A^0 - C_A.$$

Пример 3. Реакция с изменением числа частиц.

Рассмотрим общий случай, когда реакция произвольного порядка, в которой реагентом является вещество A , протекает в реакторе полного смешения и число частиц не остаётся постоянным. При этом $u \neq u_0$ и $x \neq C_A^0 - C_A / C_A^0$, поскольку концентрация реагента изменяется не только из-за его расходования, но и из-за разбавления продуктами реакции. Оказывается, что в этих условиях более простые соотношения получаются не для концентраций, а для потоков частиц на входе и выходе химического реактора.

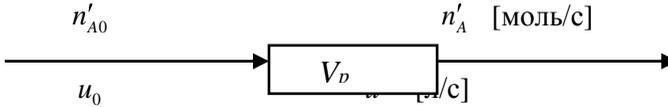
В закрытой системе скорость любой химической реакции по определению равна

$$W = \frac{1}{v_A} \frac{1}{V_p} \frac{dn_A}{dt}. \quad (16.2)$$

Отсюда

$$\frac{dn_A}{dt} = v_A V_P W. \quad (16.3)$$

Для реакции в открытой системе в реакторе полного смешения



уравнение (16.3) необходимо дополнить слагаемыми, описывающими изменение количества вещества А в реакторе за счёт его втекания и вытекания:

$$\frac{dn_A}{dt} = v_A V_P W + n'_{A0} - n'_A.$$

В стационарном случае

$$-v_A V_P W = n'_{A0} - n'_A.$$

Это уравнение имеет ясный смысл: разность потоков реагента А на входе и выходе реактора равна скорости его химического превращения во всём объёме реактора.

Вводя степень превращения вещества А как $x = (n'_{A0} - n'_A) / n'_{A0}$, получаем

$$-v_A V_P W = n'_{A0} x.$$

Поскольку $n'_{A0} = C_A^0 \cdot u_0$, а $u_0 = V_P / \tau$, последнее равенство можно записать также в виде

$$-v_A W = \frac{C_A^0}{\tau} x, \quad (16.4)$$

где $\tau = V_P / u_0$ – время контакта, а $W = W(x)$ есть функция степени превращения. Это соотношение справедливо в общем случае. В некоторых случаях будет удобно представлять его в виде

$$\boxed{-\frac{x}{v_A W} = \frac{\tau}{C_A^0}}. \quad (16.5)$$

Пример 4. Реакция первого порядка, протекающая с увеличением числа частиц $A \longrightarrow B + C$.

Подставляя в равенство (16.4) $v_A = -1$, имеем

$$W = \frac{C_A^0}{\tau} x. \quad (16.6)$$

Теперь нужно выразить скорость реакции W через степень превращения, используя закон действующих масс:

$$W = k_1 C_A = k_1 \frac{n'_A}{u} = k_1 \frac{n'_{A0}(1-x)}{u_0(1+x)} = k_1 C_A^0 \frac{(1-x)}{(1+x)}. \quad (16.7)$$

Подставляя выражение (16.7) в уравнение (16.6), получаем квадратное уравнение для вычисления x :

$$k_1 C_A^0 \frac{(1-x)}{(1+x)} = \frac{C_A^0}{\tau} x.$$

Его решение не вызывает затруднения.

При выводе этого уравнения учтено, что $n'_A = n'_{A0}(1-x)$ и $u = u_0(1+x)$. Если первое из этих двух соотношений является следствием определения степени превращения x , то второе требует пояснения.

В системе, которая поддерживается при постоянных температуре и давлении, имеется пропорциональная зависимость между произвольно выделенным объёмом и суммарным количеством находящихся в нём частиц $V \sim n_\Sigma$. Подобно этому объёмная скорость реакционной смеси u пропорциональна суммарному потоку частиц n'_Σ в любом сечении реактора $u \sim n'_\Sigma$. Поэтому для данной реакции

$$\frac{u}{u_0} = \frac{n'_A + n'_B + n'_C}{n'_{A0}} = \frac{n'_{A0}(1-x) + n'_{A0}x + n'_{A0}x}{n'_{A0}} = \frac{n'_{A0}(1+x)}{n'_{A0}} = (1+x). \quad (16.8)$$

Отсюда следует

$$u = u_0(1+x).$$

Пример 5. Реакция второго порядка с уменьшением числа частиц $2A \longrightarrow B$.

В этом случае вместо уравнений (16.6)–(16.8) имеем:

$$\frac{x}{2W} = \frac{\tau}{C_A^0}, \quad (16.9)$$

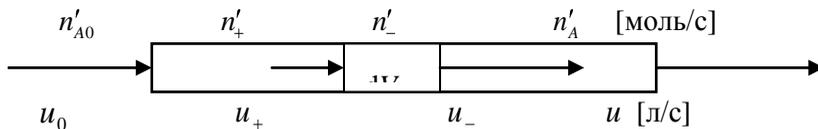
$$\frac{u}{u_0} = \frac{n'_A + n'_B}{n'_{A0}} = \frac{n'_{A0}(1-x) + 0,5 \cdot n'_{A0}x}{n'_{A0}} = \frac{n'_{A0}(1-0,5x)}{n'_{A0}} = (1-0,5x), \quad (16.10)$$

$$W = k_2 C_A^2 = k_1 \left(\frac{n'}{u} \right)^2 = k_2 \frac{(n'_0(1-x))^2}{(u_0(1-0,5x))^2} = k_2 (C_A^0)^2 \frac{(1-x)^2}{(1-0,5x)^2}. \quad (16.11)$$

Подставляя выражение (16.11) в уравнение (16.9), получаем уравнение для нахождения x .

Реактор идеального вытеснения

Пусть реакция протекает в реакторе идеального вытеснения, который можно рассматривать как последовательность реакторов полного смешения. Будем считать, что «элементарный» реактор полного смешения имеет объём dV , поток реагента А на входе в объём dV обозначим n'_+ , на выходе из него – n'_- . Обозначения u_+ и u_- вводятся аналогично. Степень превращения вещества А к моменту, когда оно попадает в объём dV , равна x .



Применяя к реактору с объёмом dV уравнение (16.2), получаем:

$$n'_+ - n'_- = -\nu_A W \cdot dV,$$

$$n'_{A0} (1-x) - n'_{A0} (1-x-dx) = -\nu_A W \cdot dV,$$

$$n'_{A0} \cdot dx = -\nu_A W \cdot dV.$$

Отсюда

$$-\frac{dx}{\nu_A W} = \frac{dV}{n'_{A0}} = \frac{dV}{u_0 C_A^0}.$$

Интегрируя, получаем

$$-\int_0^x \frac{dx}{\nu_A W(x)} = \int_0^{V_p} \frac{dV}{u_0 C_A^0} = \frac{V_p}{u_0 C_A^0} = \frac{\tau}{C_A^0}.$$

Окончательно получаем

$$-\int_0^x \frac{dx}{v_A W(x)} = \frac{\tau}{C_A^0}. \quad (16.12)$$

Остаётся установить вид зависимости W от x и провести интегрирование. Интересно сопоставить это уравнение с уравнением (16.5) для реактора полного смешения.

Пример 6. Реакция первого порядка, протекающая с увеличением числа частиц $A \longrightarrow B + C$.

Зависимость W от x для этого случая уже получена выше:

$$W = k_1 C_A^0 \frac{(1-x)}{(1+x)}.$$

Подставляя эту зависимость в уравнение (16.12) с учётом того, что $v_A = -1$, получаем:

$$\int_0^x \frac{(1+x)dx}{k_1 C_A^0 (1-x)} = \frac{\tau}{C_A^0}.$$

Интегрирование несложно и выполняется следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{(1+x)dx}{k_1 C_A^0 (1-x)} &= \frac{1}{k_1 C_A^0} \left(\int_0^x \frac{dx}{(1-x)} + \int_0^x \frac{x dx}{(1-x)} \right), \\ \int_0^x \frac{dx}{(1-x)} &= -\ln(1-x) \Big|_0^x = -\ln(1-x), \\ \int_0^x \frac{x dx}{(1-x)} &= \int_0^x \left(\frac{x}{(1-x)} + 1 - 1 \right) dx = \int_0^x \left(\frac{x+1-x}{(1-x)} - 1 \right) dx = \\ &= \int_0^x \left(\frac{1}{(1-x)} - 1 \right) dx = -\ln(1-x) - x. \end{aligned}$$

В результате получаем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_1 C_A^0} (-2\ln(1-x) - x) &= \frac{\tau}{C_A^0}, \\ -2\ln(1-x) - x &= k_1 \tau. \end{aligned}$$

Получилось трансцендентное уравнение. Оно может быть решено

численно, например, методом подбора решения на калькуляторе.

Пример 7. Реакция первого порядка, протекающая без изменения общего числа частиц.

С этого примера мы начинали рассмотрение для реактора полного смешения. Важно отметить, что в понятие «общее число частиц» включаются не только реагенты и продукты, но также молекулы растворителя или газа-разбавителя. Поэтому в случае, когда в исходной реакционной смеси реагенты находятся в небольшой концентрации в атмосфере инертного газа или растворителя, объёмная скорость u на входе и выходе реактора будет одинакова. При этом для реакции первого порядка всегда будет справедливо соотношение

$$W = k_1 C_A^0 (1 - x).$$

После подстановки этого соотношения в уравнение (16.12) и интегрирования получаем

$$\frac{-\ln(1-x)}{k_1 C_A^0} = \frac{\tau}{C_A^0},$$

откуда

$$-\ln(1-x) = k_1 \tau$$

или

$$\ln C_A^0 / C_A = k_1 \tau.$$

Выражение такого же вида получается при рассмотрении реакции первого порядка в закрытой системе при постоянном объёме.

17. МЕТОД ЯМР В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ И ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [1–10] может наблюдаться для любого атома, имеющего ядро с ненулевым угловым моментом (спином). Примерами таких атомов могут быть элементы с нечётным атомным номером, такие как водород-1, углерод-13, азот-15, кислород-17 и т. д. Для обнаружения явления ЯМР образец помещают в магнитное поле H_0 , которое ориентирует магнитные моменты ядер. В случае атомов водорода ^1H возможны только две ориентации магнитного дипольного момента ядра μ : «по полю» и «против поля». Возникающие два уровня энергии разделены интервалом $\Delta E = 2\mu H_0$.

При облучении образца электромагнитным полем может происходить поглощение энергии, если выполняется условие резонанса

$$h\nu = \Delta E. \quad (17.1)$$

Резонансная частота зависит как от типа ядра (в данном случае это протон), так и от других параметров, например, от химического окружения ядра.

Изменяя частоту электромагнитного излучения или величину магнитного поля H_0 , можно поочерёдно добиться выполнения условия (17.1) для всех групп ядер изучаемого образца. Возникает спектр ЯМР, в котором каждой группе резонирующих ядер соответствует пик поглощения.

В принципе, ЯМР может наблюдаться на магнитных ядрах любых элементов. Практические ограничения связаны с малой интенсивностью линий ЯМР (вследствие низкого естественного содержания большинства магнитных изотопов), большой шириной линии сигнала, большим временем спин-решёточной релаксации и некоторыми другими причинами.

В табл. 17.1 приведены характеристики некоторых ядер ряда элементов, применяемых в технике ЯМР. Наибольшее распространение имеет магнитный резонанс на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P , ^{51}V и др.

ЯМР – метод качественного и количественного анализа различных веществ, дающий информацию об их составе, структуре молекул, содержании магнитных изотопов. Для аналитических целей наиболее пригодны жидкие образцы. Это связано с тем, что в

жидкости из-за быстрого движения усредняются до нуля магнитные поля, создаваемые в месте расположения ядра соседними ядрами. Вследствие этого наблюдаемые линии ЯМР-спектров являются узкими. В твёрдых телах такого усреднения нет, и поэтому для них линии спектров ЯМР, как правило, значительно шире. Типичная ширина линии для кристаллов составляет 20–45 кГц. Ширина линии в спектрах высокого разрешения в случае жидких образцов не превышает 1 Гц.

Таблица 17.1

Характеристики ядер некоторых элементов

Изо-топы	Спин ядра	Резонансная частота ν_1 (МГц) для $H_0 = 9,39798$ Т,	Естественное содержание, %	Чувствительность относительно ^1H
^1H	1/2	400,130	99,9885	1,00
^2H	1	61,422	0,0115	$1,45 \cdot 10^{-6}$
^{13}C	1/2	100,613	1,07	$1,76 \cdot 10^{-4}$
^{15}N	1/2	40,560	0,364	$3,85 \cdot 10^{-6}$
^{19}F	1/2	376,498	100	$8,32 \cdot 10^{-1}$
^{27}Al	5/2	104,261	100	$2,07 \cdot 10^{-1}$
^{31}P	1/2	161,976	100	$6,65 \cdot 10^{-2}$
^{195}Pt	1/2	86,015	33,832	$3,36 \cdot 10^{-3}$

17.1. Ядерный магнитный момент

Магнитный момент – это основная величина, характеризующая магнитные свойства вещества. Источником магнетизма, согласно классической теории электромагнитных явлений, являются электрические макро- и микротоки. Элементарным источником магнетизма считают замкнутый ток. Круговой виток с током i обладает магнитным моментом: $\mu = A \cdot i / c$, где $A = \pi r^2$ – площадь, охватываемая витком, c – скорость света. Это соотношение является определением магнитного момента для плоского кругового контура.

Магнитным моментом обладают элементарные частицы, атомные ядра, электронные оболочки атомов и молекул. Магнитный момент элементарных частиц обусловлен наличием у них спина, т. е. собственного момента импульса (углового момента). Величину

магнитного момента атомного ядра можно попытаться оценить с классической точки зрения.

Рассмотрим движение частицы с массой m и электрическим зарядом q по круговой траектории радиуса r . Это движение можно охарактеризовать моментом инерции I и угловой (круговой) частотой ω . Последняя величина измеряется в радианах в секунду и равна числу оборотов в секунду, умноженному на 2π . Связанный с этим движением угловой момент \vec{P} по определению равен

$$\vec{P} = I \cdot \vec{\omega} = mr^2 \vec{\omega}.$$

Круговое движение заряда q с угловой частотой ω эквивалентно электрическому току $\vec{i} = q \cdot (\vec{\omega} / 2\pi)$, который обуславливает появление магнитного момента:

$$\vec{\mu} = \pi r^2 \cdot \vec{i} / c = \pi r^2 q \cdot (\vec{\omega} / 2\pi) / c.$$

Объединяя эти два соотношения и исключая ω , получаем связь между угловым моментом и магнитным моментом для кругового движения заряженной частицы в рамках классической модели:

$$\vec{\mu} = \vec{P} \cdot (q / 2mc). \quad (17.2)$$

Попробуем применить уравнение (17.2) для описания магнетизма атомных ядер и начнём с простейшего случая ядра атома водорода, т. е. протона. Как известно, протон имеет собственный угловой момент (спин), проекция которого на некоторое выделенное направление по модулю равна $\frac{1}{2}\hbar$. Соответственно можно ожидать, что проекция магнитного момента протона будет равна

$$\frac{1}{2}(\hbar e / 2m_p c),$$

где m_p – масса протона. Величина $\hbar e / 2m_p c = \mu_p$ носит название «ядерный магнетон» и используется в качестве единицы измерения магнитных моментов ядер. Экспериментально измеренное значение магнитного момента протона больше, чем следует из классической теории, и равно $2,793\mu_p$. Интересно заметить, что нейтрон, не имеющий электрического заряда, имеет магнитный момент, равный $-1,913\mu_p$. Очевидно, что классическая теория не способна количественно описать связь углового и магнитного момента ядра. Справедливости ради заметим, что этого пока не может сделать и современная квантовая теория. Однако коэффициент пропорциональности между угловым и магнитным моментами ядра может быть измерен экспериментально:

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{P}.$$

Коэффициент γ , называемый гиромагнитным отношением, широко используется в ЯМР-спектроскопии.

Ядра в магнитном поле

При отсутствии магнитного поля энергия ядра не зависит от ядерного спинового квантового числа m_I . Это эквивалентно утверждению, что энергия магнита не зависит от его ориентации, если магнитное поле отсутствует.

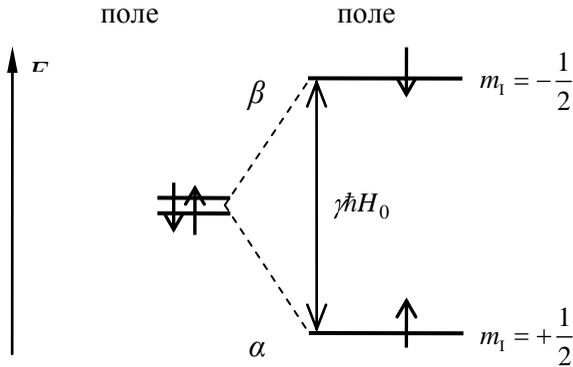


Рис. 17.1. Расщепление уровней энергии ядра со спином $I = 1/2$ в магнитном поле. Резонанс наблюдается, когда расстояние между уровнями энергии $\gamma \hbar H_0$ соответствует энергии кванта приложенного электромагнитного поля $h\nu_I$

Когда магнитное поле H_0 приложено вдоль оси z , магнитный момент согласно классической физике приобретает энергию

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -\mu_z H_0, \quad (17.3)$$

где μ_z – проекция $\vec{\mu}$ на ось z .

Квантовый аналог выражения (17.3) имеет вид

$$E = -\gamma \hbar m_I \cdot H_0.$$

Для ядра со спином I имеется $2I + 1$ невырожденных энергетических уровней, соответствующих всем возможным значениям

$m_I = I, (I - 1), \dots, -I$. Ядерный магнитный резонанс будет наблюдаться на частоте

$$\nu_I = |(\gamma / 2\pi)H_0\Delta m_I|.$$

Правила отбора для рассматриваемых переходов $\Delta m_I = \pm 1$. Поэтому

$$\nu_I = \frac{\gamma H_0}{2\pi}. \quad (17.4)$$

На рис. 17.1 представлено расщепление уровней энергии ядра со спином $I = 1/2$ в магнитном поле. В этом случае имеется всего два уровня энергии и только один возможный переход между ними. Обычно магнитные поля в современных спектрометрах составляют 1,5–12 Тл (15–120 кГц). Это соответствует частотам от десятков до сотен МГц, т. е. радиочастотному диапазону.

17.2. Спектры ЯМР и их интерпретация

Мы ограничимся кратким рассмотрением метода протонного магнитного резонанса (ПМР), когда в качестве резонирующих ядер выступают ядра водорода ^1H (протоны).

17.2.1. Химический сдвиг

Уравнение (17.4), где γ – константа для данного сорта ядер, не является вполне точным ввиду того, что ядра в реальных образцах всегда окружены электронами, которые экранируют резонирующее ядро от действия внешнего магнитного поля H_0 . В результате поле, «чувствуемое» ядром, оказывается меньше H_0 на величину σH_0 , где σ – константа диамагнитного экранирования. Поэтому резонанс будет наблюдаться на частоте

$$\nu_I = \frac{\gamma H_0(1 - \sigma)}{2\pi}.$$

Для разных ядер σ имеет различное значение, зависящее от типа и строения электронной оболочки. Так, для протонов $\sigma = 10^{-6}$ – 10^{-5} , для более тяжёлых ядер ^{14}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{59}Co , ^{199}Hg $\sigma = 10^{-4}$ – 10^{-3} . Если в молекуле имеется несколько групп ядер, то каждая из них будет экранироваться по-разному, и спектр от одних и тех же ядер будет содержать несколько линий.

Практика показала, что для большинства химических задач трудоёмкое точное измерение абсолютных значений σ не представляется оправданным. Более удобно измерять положение линий относительно пика какого-либо стандартного вещества – эталона. Расстояние между линией исследуемого вещества и линией эталона называют *химическим сдвигом*. Химический сдвиг δ рассчитывают по формуле

$$\delta = \frac{\nu_I - \nu_{\text{SiMe}_4}}{\nu_0}.$$

Здесь ν_{SiMe_4} – частота резонанса для эталонного соединения тетраметилсилана SiMe_4 , для которого химический сдвиг принимают за ноль, ν_0 – «рабочая» частота спектрометра.

Вследствие того, что масштаб изменения ν_I относительно ν_{SiMe_4} составляет обычно только десятки и сотни герц, а рабочая частота спектрометра – десятки и сотни мегагерц, то оказывается, что величину δ удобно выражать в безразмерных единицах, кратных коэффициенту 10^{-6} . Легко видеть, что химический сдвиг в таких единицах не зависит от применяемого внешнего поля. Величина 10^{-6} представляет собой миллионную долю (м.д.) от напряжённости приложенного магнитного поля (или частоты спектрометра). В справочной литературе величины химических сдвигов обычно указывают в м.д. Следует учесть, что определять химический сдвиг как разность $\nu_I - \nu_{\text{SiMe}_4}$ можно только в том случае, когда эталонное вещество (внутренний эталон) находится в растворённом виде в самом образце. При работе с внешним эталоном (эталон и образец не находятся в одном и том же растворе) следует вводить поправку на разницу объёмных магнитных восприимчивостей жидкостей, причём поправка зависит от формы ампул и от их ориентации в магнитном поле H_0 .

Для идентификации органических соединений по их спектрам ЯМР (например, ^1H и ^{13}C) имеются таблицы химических сдвигов.

В качестве примера на рис. 17.2 дан спектр протонного магнитного резонанса (^1H ЯМР) бромэтана. Видно, что сигналы протонов, принадлежащих разным функциональным группам молекулы, располагаются в различных областях спектра. При этом сигналы протонов различных функциональных групп расщеплены: для

метильной группы характерен триплет, а сигнал метиленовой группы представляет собой квартет. Причина появления мультиплетной структуры сигналов ЯМР будет разъяснена в разд. 17.2.2.

17.2.2. Мультиплетная структура фрагментов спектра

Это явление представляет собой следствие непрямого (косвенного) ядерного спин-спинового взаимодействия. Взаимодействие называют косвенным потому, что оно имеет природу, отличающуюся от обычного диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов через вакуум, усредняющегося до нуля при быстром хаотическом изменении ориентации молекулы в пространстве («вращение»). Косвенное спин-спиновое взаимодействие осуществляется только при наличии химической связи между атомами за счёт спиновой поляризации электронов химической связи ядерным спином. Эта поляризация, в свою очередь, приводит к появлению некоторых дополнительных «локальных полей» на других ядрах. Косвенное спин-спиновое взаимодействие передаётся через химические связи и уменьшается в 3–10 раз при увеличении числа атомов, разделяющих взаимодействующие ядра, на единицу, и в спектрах обычно появляется только тогда, когда число разделяющих атомов не больше двух. Обычно в спектре хорошо проявляется взаимодействие протонов из соседних фрагментов органической молекулы.

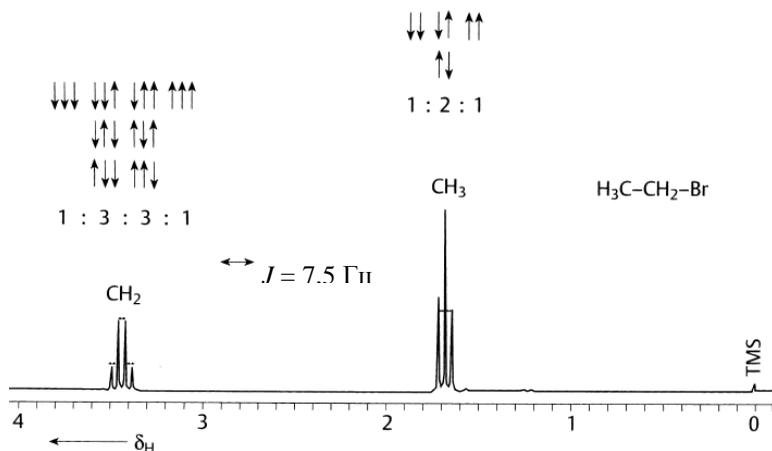


Рис. 17.2. Спектр протонного магнитного резонанса (^1H ЯМР) бромэтана в растворе CDCl_3 . Константа J спин-спинового взаимодействия между протонами метильной и метиленой групп равна 7,5 Гц

Выражение для энергии спин-спинового взаимодействия имеет вид

$$E = J \cdot \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2,$$

где $\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2$ – скалярное произведение магнитных моментов ядер μ_1 и μ_2 ; J – константа спин-спинового взаимодействия, которая обычно выражается в герцах.

В бромэтане каждый из двух уровней протона в CH_3 - или CH_2 -группе дополнительно расщепляется на 2^n уровней, где n – число

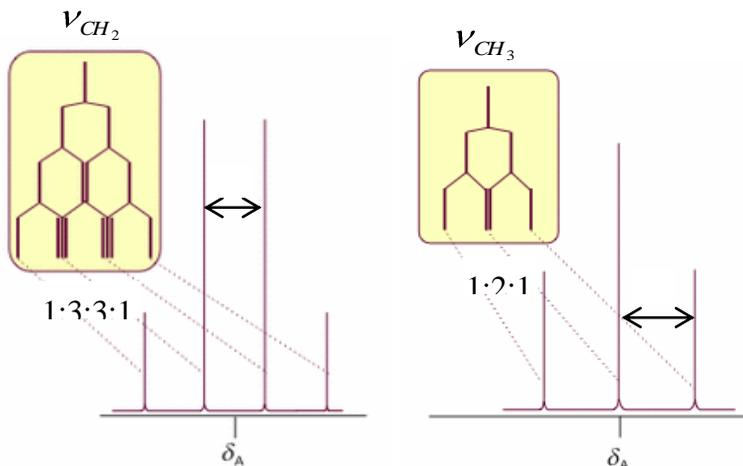


Рис. 17.3. Возникновение мультиплетной структуры в спектре протонного магнитного резонанса (^1H ЯМР) бромэтана за счёт косвенного ядерного спин-спинового взаимодействия между протонами соседних групп

протонов в соседней группе. Результирующая система уровней оказывается частично вырожденной, т. е. два или большее число уровней имеют одинаковую энергию. Населённость всех невырожденных уровней примерно одинакова, а вырожденных i -кратно больше. Резонансное значение внешнего поля H_0 (при фиксированном γ) для одного спина зависит от величины и знака локального поля, и, как следствие этого, вместо одиночной линии от протонов в одинаковом химической окружении возникает мультиплет

(рис. 17.3). Вырождение приводит к уменьшению числа линий в мультиплете (до $n + 1$) и к увеличению интенсивности центральных компонент. Например, для CH_2 -группы в бромэтаноле наблюдается квартет с отношением интенсивностей 1:3:3:1, а для метильной группы – триплет с отношением интенсивностей 1:2:1. Следует особо подчеркнуть, что тип мультиплета зависит от числа протонов в соседней группе и не зависит от числа протонов в той группе, сигнал которой рассматривается. Линии каждого мультиплета расположены на равном расстоянии друг от друга, такое же расстояние (в единицах частоты) между линиями мультиплета должно быть и в сигнале от соседней группы ядер. Это расстояние равно модулю константы спин-спинового взаимодействия J .

Расщепление линий протонного спектра на мультиплеты может происходить не только в результате взаимодействия с протонами, но и в результате взаимодействия с ядрами иной природы (^2H , ^{19}F , ^{14}N , ^{15}N , ^{13}C и др.). Тогда мультиплетность с той же самой константой J может быть обнаружена и в ЯМР на этих ядрах.

Знание простых закономерностей спин-спинового взаимодействия значительно облегчает интерпретацию спектров ^1H ЯМР. Необходимо запомнить следующее.

1. Для химически эквивалентных ядер не наблюдается расщепление сигналов ЯМР. Как видно из рис. 17.2, сигналы протонов метильных групп не расщепляются из-за спин-спинового взаимодействия друг с другом.

2. Если ядро расщепляется только на одной группе из N эквивалентных ядер со спином I , то число компонент в мультиплете равно $2N \cdot I + 1$, а отношения интенсивностей компонент задаются коэффициентами членов при разложении бинома $(a + b)^N$.

3. Компоненты мультиплета расположены симметрично относительно центра тяжести мультиплета, положение которого в спектре ЯМР совпадает с величиной химического сдвига данного ядра (или группы ядер).

17.2.3. Эффекты «динамического сужения»

Явление резкого сужения линии ЯМР при увеличении средней частоты флуктуации локальных магнитных полей часто называют динамическим сужением. Иногда говорят о нём, как об усреднении

до нуля локальных полей, «чувствуемых» ядром. Явление широко распространено в ЯМР-спектроскопии, и приведённые далее примеры не только иллюстрируют его, но и показывают его огромную значимость.

Усреднение диполь-дипольного взаимодействия. Усредняются до нуля не только локальные поля от ядер из соседних молекул, но и от других магнитных ядер данной молекулы. Это является следствием быстрого хаотического движения молекул в жидкости или газе. В жидкости ширина линии ЯМР на несколько порядков меньше, чем в твёрдом теле, где такого усреднения нет. Малые ширины линий ЯМР в жидкостях как раз и обеспечивают возможность регистрации спектров высокого разрешения.

Усреднение косвенного спин-спинового взаимодействия. Это усреднение имеет место за счёт быстрой спин-решёточной релаксации соседних с данным ядром магнитных ядер или за счёт химического обмена этих ядер. Например, отсутствие в спектрах ПМР расщепления, связанного со взаимодействием протонов с ядрами ^{35}Cl или ^{37}Cl , обусловлено быстрой спин-решёточной релаксацией этих ядер, а отсутствие расщепления сигнала протонов CH_3 -группы в подкисленном метаноле – химическим обменом протонов гидроксильных групп между различными молекулами.

Усреднение химических сдвигов. Для раствора метанола в воде часто не наблюдаются отдельные линии от ОН-группы спирта и воды, но наблюдается одна линия ПМР со средним положением. Здесь мы сталкиваемся со случаем, когда протон последовательно занимает место в разных по химической природе молекулах. Однако явление обмена химическим окружением значительно шире. Например, эквивалентность протонов в CH_3 -группе связана непосредственно с возможностью быстрого обращения вокруг С–С-связи. Точно так же эквивалентность всех протонов в циклогексане при обычной температуре обусловлена высокой скоростью конформационных переходов.

Усреднение неоднородностей магнитного поля при вращении образца. Если без вращения ширина линии ПМР определяется неоднородностью поля в объёме образца и не превышает нескольких герц, то вращение образца с частотой 20–40 Гц обычно позволяет сузить линии в спектре на порядок.

Двойной резонанс (развязывание спинов, спин-декаплинг).

Если выполнить условие резонанса для середины какого-то мультиплета и создать настолько большое радиочастотное поле, что частота спиновых переходов в соответствующей мультиплету группе ядер будет больше $|J|$, а также одновременно производить регистрацию спектра в других его областях путём применения слабого радиочастотного поля меняющейся частоты, то можно обнаружить, что некоторые другие мультиплеты сливаются в одну линию или число линий в мультиплете уменьшается. Этот метод позволяет устанавливать, какая группа ядер с какой взаимодействует и, следовательно, соседствует. Без него порой очень трудно произвести отнесение различных мультиплетов с одинаковыми константами J .

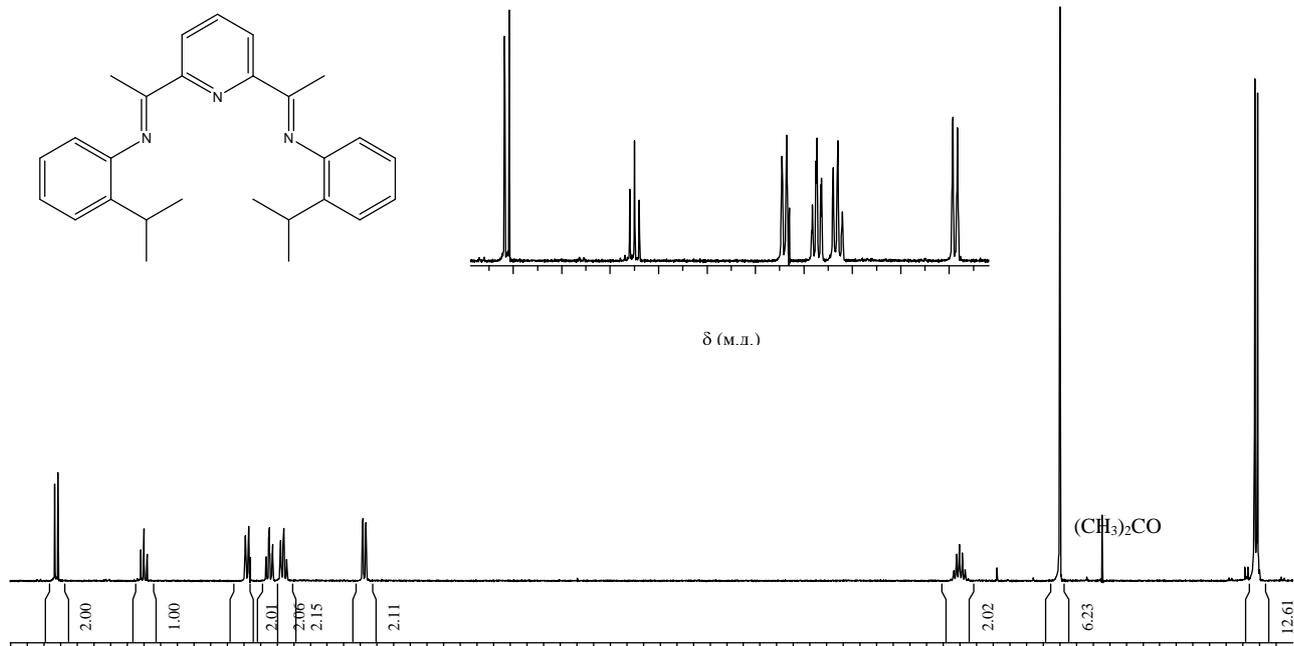


Рис. 17.4. ^1H ЯМР-спектр 2,6-бис[1-(2-изопропилфенилимино)этил]пиридина в CDCl_3 (числа под сигналами обозначают интегральные величины)

17.2.4. Интегральная интенсивность линий в спектре ПМР

В условиях отсутствия насыщения для всех линий спектра относительная интенсивность линии в спектре ПМР не зависит от величины приложенного переменного магнитного поля H_1 и определяется отношением чисел ядер, дающих эти линии. Поэтому сопоставление интенсивностей линий даёт дополнительную информацию, позволяющую производить расшифровку спектра более корректно и полно. Под относительной интенсивностью линии обычно понимают отношение площадей под линиями поглощения (или под целыми мультиплетами). Дело в том, что ширина линии может варьироваться по спектру, да и форма линии может изменяться: может быть лоренцевой, определяться неоднородностью магнитного поля спектрометра или быть сложной в результате наложения многих близких линий. Ясно, что если ограничиться записью на спектрометре только спектра ПМР, то последующая оценка интенсивностей линий отнимет много времени и не обеспечит высокую точность. Ввиду этого на спектрометрах реализована возможность интегрирования сигналов, площадь под которыми пропорциональна числу ядер (рис. 17.4).

17.2.5. Устройство ЯМР-спектрометра

Простейший способ получения спектров ЯМР высокого разрешения состоит в плавном изменении частоты радиоизлучения в области ожидаемых резонансных сигналов. Этот метод записи спектров называют регистрацией с непрерывной развёрткой по частоте. Обычно его используют для регистрации высокочувствительных ядер (^1H , ^{19}F). Для такого метода регистрации необходим источник радиоизлучения, исследуемый образец, детектор, регистрирующее устройство и возможность сканирования радиочастоты. Кроме того, безусловно, необходим магнит с однородным магнитным полем. Обычно требуется разрешение лучше, чем 0,5 Гц, так что на частоте протонов в 100 МГц однородность магнитного поля должна быть лучше, чем $2 \cdot 10^{-8}$, по всему объёму образца, стабильность магнитного поля также должна быть очень высокой. Дополнительно для получения хорошей однородности поля используют шиммирующие катушки. Они представляют собой

проводящие контуры, располагающиеся у полюсов магнита и производящие дополнительные магнитные поля, которые могут быть подстроены для компенсации градиентов поля в основном магнитном поле.

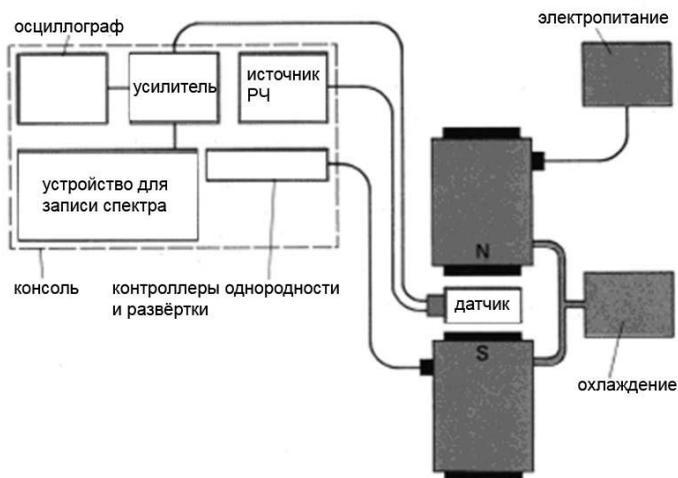


Рис. 17.5. Блок-схема ЯМР-спектрометра высокого разрешения

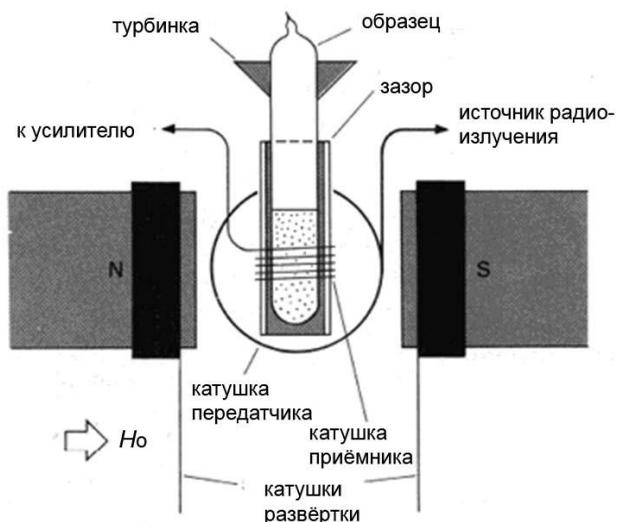


Рис. 17.6. Схематическое расположение исследуемого образца в магните ЯМР-спектрометра

Магниты могут представлять собой как обычные электромагниты с железным ярмом (рабочая частота спектрометра при этом не превышает 90 МГц), так и сверхпроводящие электромагниты с рабочей частотой 200–1000 МГц.

ЯМР-спектрометр состоит из двух частей: магнита и операционной консоли. Консоль включает источник радиочастоты и связанные с ним электронные схемы, системы контроля и вывода получаемых спектров (рис. 17.5). Исследуемый образец должен располагаться в магнитном поле, в этом же месте должны быть расположены устройства облучения образца радиочастотой и детектирования сигнала резонанса (рис. 17.6). Такие устройства находятся в датчике, в который помещается образец. Датчик с образцом располагается в зазоре между полюсами магнита. Обычно используется система, которая имеет отдельные катушки для облучения и детектирования. Облучающее электромагнитное поле должно содержать осциллирующую магнитную компоненту H_1 , перпендикулярную основному полю H_0 . Ось передающей катушки поэтому располагается перпендикулярно H_0 . Ось принимающей катушки должна быть перпендикулярна как H_0 , так и H_1 , поскольку не должно быть прямого индуцирования тока в приёмнике от передатчика, индуцирование тока должно происходить только вследствие магнитного резонанса. Приёмная катушка меньше в диаметре, чем передающая, и располагается с некоторым зазором в непосредственной близости к образцу. Малый ток, индуцированный в приёмной катушке при резонансе, перед записью многократно усиливается.

17.2.6. Стационарная и импульсная ЯМР-спектроскопия

Существует два основных метода регистрации спектров ЯМР (и соответственно два типа приборов): стационарный и импульсный. Первый предложила в 1945 г. группа Парселла, второй – Блоха. В обоих методах приёмная катушка расположена таким образом, чтобы регистрировать изменение намагниченности в плоскости xy , перпендикулярной постоянному полю H_0 , направленному вдоль оси z . В обоих методах направление магнитной индукции радиочастотного поля H_1 перпендикулярно направлению H_0 . В стационарном методе напряжение радиочастоты постоянно (т. е. без отключений) подаётся на контур, в катушке которого находится образец, а спектр

получается путём медленного изменения либо поля H_0 , либо частоты ν . При таком методе регистрации на запись участка спектра ЯМР шириной 1 Гц затрачивается время порядка 1 с, а на запись одного протонного спектра с типичным диапазоном химических сдвигов 1000 Гц – порядка 10 мин.

Рассмотрим теперь второй метод регистрации ЯМР – импульсный. Здесь образец подвергается воздействию радиочастотного поля с частотой ω_0 , близкой к резонансной, в течение лишь очень короткого времени – порядка 10^{-5} с. Несложно подобрать такую интенсивность и длительность импульса, при которых в результате поглощения энергии импульса результирующая намагниченность образца, первоначально направленная вдоль оси z , после воздействия импульса окажется в плоскости xy , перпендикулярной магнитному полю. После завершения импульса намагниченность в плоскости xy будет исчезать вследствие процессов релаксации и в итоге возвратится на ось z . При этом образец излучает энергию (процесс, аналогичный люминесценции), а приёмная катушка фиксирует затухающий электрический сигнал – так называемый спад свободной индукции. Строго доказано, что математическая процедура – преобразование Фурье спада свободной индукции – даёт спектр ЯМР, полностью эквивалентный спектру, полученному при медленном прохождении резонанса. На получение такого спектра затрачиваются секунды, а не минуты, как в предыдущем случае. В этом и заключается одно из основных преимуществ импульсного метода регистрации спектров ЯМР. При импульсном методе, в отличие от стационарного, можно за разумное время накапливать сотни и тысячи спектров ЯМР и тем самым увеличивать отношение сигнал/шум. Чисто радиотехническими средствами из регистрируемого импульсным прибором спада свободной индукции нельзя получить спектр ЯМР, для этого необходим компьютер. Поэтому, только когда появилась возможность оснащения приборов компьютерами (начало 70-х гг. прошлого века), появились и первые импульсные Фурье-спектрометры ЯМР. Наступил новый период бурного совершенствования спектрометров ЯМР как в плане повышения их чувствительности, так и в плане создания новых методов получения информации о спиновых системах. Сегодня большинство спектрометров ЯМР используют импульсный метод регистрации сигналов ЯМР.

17.3. Введение в импульсную спектроскопию ЯМР

17.3.1. Уравнения Блоха

Классическое рассмотрение движения магнитного момента в магнитном поле H_0 необходимо для понимания импульсной ЯМР Фурье-спектроскопии, поэтому остановимся на этом подробнее.

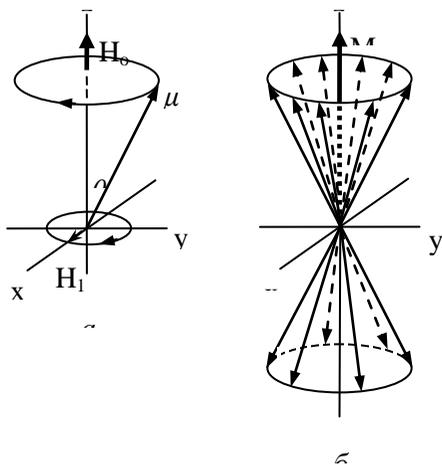


Рис. 17.7. Магнитный момент в магнитном поле: *a* – прецессия магнитного момента μ вокруг направления постоянного магнитного поля H_0 . Вектор ВЧ-поля H_1 вращается в плоскости xu ; *b* – прецессия ансамбля одинаковых магнитных моментов ядер с $I = 1/2$. Результирующая макроскопическая намагниченность M направлена вдоль H_0 (ось z), её равновесное значение равно M_0

Рассмотрим поведение макроскопического образца, содержащего множество идентичных молекул, каждая из которых имеет одно магнитное ядро. Общий магнитный момент или намагниченность \bar{M} образца – это результирующая ядерных моментов $\vec{\mu}_I$: $\bar{M} = \sum_I \vec{\mu}_I$ (рис. 17.7), или в терминах полного спинового углового момента

$$\bar{M} = \gamma \bar{P}. \quad (17.5)$$

Поскольку образец макроскопический, действие на него внешнего магнитного поля \vec{H} может быть описано законами классической механики. Изменение углового момента \vec{P} во времени зависит от крутящего момента $\vec{H} \times \vec{M}$, действующего на магнитный момент со стороны приложенного поля:

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = -\vec{H} \times \vec{M}.$$

Используя (17.5), можно получить

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{H} \times \vec{M}. \quad (17.6)$$

Квазистационарное решение уравнения (17.6) представляет собой прецессию \vec{M} вокруг направления магнитного поля с угловой частотой $\vec{\omega}_l = -\gamma \vec{H}$. Частоту $\gamma H / 2\pi$ называют ларморовской частотой.

Уравнения движения магнитного момента \vec{M} должны включать приближение его к термодинамически равновесному значению \vec{M}_0 . Если поле \vec{H} направлено вдоль оси z , то очевидно, что $M_{0z} = M_0$, где $M_0 = \frac{1}{4} N(\gamma \hbar)^2 H_0 / kT$, N – полное число спинов, $M_{0x} = 0$ и $M_{0y} = 0$. Блох предположил, что проекции \vec{M} стремятся к равновесным значениям экспоненциально, причём M_z изменяется с характерным временем T_1 , а M_x и M_y – с характерным временем T_2 , которые не равны друг другу:

$$\frac{d}{dt} M_z = -(M_z - M_0) / T_1, \quad (17.7)$$

$$\frac{d}{dt} M_x = -M_x / T_2, \quad \frac{d}{dt} M_y = -M_y / T_2. \quad (17.8)$$

Процесс приближения к термодинамическому равновесию называют релаксацией, а времена T_1 и T_2 – временами релаксации. Скорость релаксации продольной компоненты M_z может отличаться от скорости релаксации поперечных компонент (M_x и M_y).

Энергия спиновой системы в поле \vec{H}_0 , направленном вдоль оси z , зависит только от M_z . Любые изменения M_z сопровождаются потоком энергии от системы ядерных спинов к другим степеням свободы, по историческим причинам называемым «решёткой». Время релаксации T_1 обычно называют временем спин-решёточной релаксации, или временем продольной релаксации. Время релаксации T_2 известно как время поперечной или спин-спиновой релаксации. Последнее название возникло потому, что для протонов в твёрдом теле прямые взаимодействия между спинами различных ядер вызывают релаксацию M_x и M_y без переноса энергии к решётке, $T_2 < T_1$. В вязких жидкостях обмен энергии с решёткой влияет как на T_1 , так и на T_2 , причём $T_1 \approx T_2$.

В экспериментах по ядерному магнитному резонансу слабое осциллирующее магнитное поле $2H_1 \cos(\omega t)$ прикладывается в направлении оси x (рис. 17.7). Это поле можно разложить на две компоненты, вращающиеся в противоположных направлениях с угловыми частотами $\pm\omega$. Компонентой, вращающейся в направлении, противоположном ларморовской прецессии, можно пренебречь. Вращающееся магнитное поле индуцирует вращающуюся намагниченность в плоскости xy , которая фиксируется спектрометром. Следует подчеркнуть, что как стационарный, так и импульсный ЯМР-спектрометры устроены так, что измеряют изменение намагниченности именно в плоскости xy .

Магнитное поле, действующее на образец, может быть представлено как

$$\vec{H} = H_1 \cos(\omega t) \cdot \vec{i} - H_1 \sin(\omega t) \cdot \vec{j} + H_0 \cdot \vec{k},$$

где \vec{i} , \vec{j} , \vec{k} – единичные векторы в направлении x , y , z .

Комбинируя уравнения (17.6)–(17.8) и вспоминая правила определения компонент векторного произведения $\vec{H} \times \vec{M}$, получаем уравнения Блоха:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma \left[H_1 \cos(\omega t) \cdot M_y + H_1 \sin(\omega t) \cdot M_x \right] - (M_z - M_0) / T_1,$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma H_0 \cdot M_x - H_1 \cos(\omega t) \cdot M_z - M_y / T_2,$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma \left[H_1 \sin \omega t \cdot M_z + H_0 \cdot M_y \right] - M_x / T_2.$$

17.3.2. Вращающаяся система координат

Уравнения Блоха имеют более простую форму, если они записываются в системе координат x' , y' , z' , вращающейся с угловой частотой ω вокруг оси z . Эта скорость вращения по величине и направлению совпадает со скоростью вращения поля H_1 . Именно такая система координат используется при детектировании сигнала ЯМР, когда из сигнала вычитается опорная частота ω .

Компоненты намагниченности во вращающейся системе координат в плоскости, перпендикулярной H_0 , обозначим u и v , где u – компонента в направлении H_1 , т. е. x' , v – компонента вдоль оси y' :

$$u = M_x \cos \omega t - M_y \sin \omega t,$$

$$v = M_x \sin \omega t + M_y \cos \omega t.$$

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} &= \frac{dM_x}{dt} \cos \omega t - \frac{dM_y}{dt} \sin \omega t - \omega(M_x \sin \omega t + M_y \cos \omega t) = \\ &= \gamma H_0 v - \frac{u}{T_2} - \omega v. \end{aligned}$$

Производная $\frac{dv}{dt}$ может быть найдена аналогично.

Уравнения Блоха во вращающейся системе координат имеют вид

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma H_1 v - (M_z - M_0) / T_1,$$

$$\frac{du}{dt} = (\omega_i - \omega)v - u / T_2,$$

$$\frac{dv}{dt} = -(\omega_i - \omega)u + \gamma H_1 M_z - v / T_2,$$

где $\omega_i = \gamma H_0$.

17.3.3. Стационарный эксперимент

В обычном стационарном эксперименте детектируется компонента намагниченности ν , фаза которой сдвинута на 90° по отношению к полю H_1 . В стационарном ЯМР-спектрометре ω медленно проходит через резонансное значение, и сигнал непрерывно детектируется. При этом в каждый момент регистрации спектра выполняются условия стационарности. Стационарные значения u , ν и

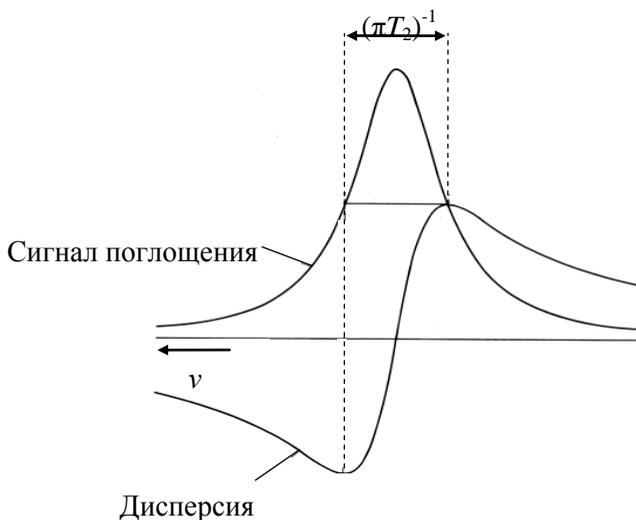


Рис. 17.8. Лоренцева форма линии поглощения ν и дисперсии u согласно уравнениям (17.9)

M_z определяются из уравнений Блоха для вращающейся системы координат при условии $\frac{dM_z}{dt} = 0$, $\frac{du}{dt} = 0$, $\frac{d\nu}{dt} = 0$. Несложно рассчитать, что тогда

$$M_z = \frac{M_0 [1 + T_2^2 \cdot (\omega_i - \omega)^2]}{T_2^2 \cdot (\omega_i - \omega)^2 + 1 + T_1 \cdot T_2 \cdot \gamma^2 H_1^2},$$

$$u = \frac{M_0 \gamma H_1 T_2^2 \cdot (\omega_i - \omega)}{T_2^2 \cdot (\omega_i - \omega)^2 + 1 + T_1 \cdot T_2 \cdot \gamma^2 H_1^2}, \quad (17.9)$$

$$v = \frac{M_0 \gamma H_1 T_2}{T_2^2 \cdot (\omega_i - \omega)^2 + 1 + T_1 \cdot T_2 \cdot \gamma^2 H_1^2}.$$

Аналогичные выражения в единицах частоты могут быть получены при замене $\omega_i = 2\pi\nu_i$, $\omega = 2\pi\nu$. На рис. 17.8 показана форма сигналов u и v , которая следует из уравнений Блоха при условии $\gamma H_1 \ll (T_1 \cdot T_2)^{-1/2}$. Это условие означает, что H_1 не изменяет существенно разности заселённости уровней рассматриваемого перехода. Сигнал поглощения v пропорционален

$$g(\nu) = \frac{2T_2}{1 + 4\pi^2 T_2^2 (\nu_i - \nu)^2},$$

Ширина на полувысоте линии поглощения равна $(\pi T_2)^{-1}$ в единицах частоты, $g(\nu)$ – Лоренцева форма линии.

Лоренцева форма линии будет наблюдаться в случае, когда релаксация M_x и M_y строго экспоненциальна с единственным значением T_2 . На практике линии в ЯМР-эксперименте часто не имеют лоренцевой формы и даже асимметричны. Это связано с тем, что естественная ширина линий $(\pi T_2)^{-1}$ мала по сравнению с наблюдаемой шириной, обусловленной, например, неоднородностью магнитного поля по объёму образца. Наблюдаемую ширину линии обозначим $(\pi T_2^*)^{-1}$.

17.3.4. Импульсная ЯМР-Фурье-спектроскопия

При достижении резонанса во вращающейся системе фиктивное поле, обусловленное вращением, полностью компенсирует поле H_0 , направленное вдоль оси z , поэтому с \bar{M} взаимодействует только поле H_1 , лежащее в плоскости xu . Поскольку H_1 вращается с той же частотой, что и система координат, то можно произвольно предположить, что H_1 направлено вдоль вращающейся оси x' . Под действием H_1 вектор \bar{M} будет прецессировать вокруг x' в плоскости $z'y'$.

Рассмотрим поведение спиновой системы, подвергнутой воздействию ВЧ-импульса. Будем считать, что ВЧ от передатчика включается и выключается так быстро, что огибающая ВЧ-колебаний во время импульса имеет прямоугольную форму. Примем также, что длительность импульса τ_p мала по сравнению с T_1 и T_2 , поэтому релаксации за время τ_p не происходит. Из уравнения Лармора ($\omega = \gamma H$) следует, что угловая частота прецессии относительно оси x' равна γH_1 . Угол θ , на который повернется M в ходе прецессии за время τ_p , даётся выражением

$$\theta = \gamma H_1 \tau_p.$$

Это основное соотношение для применения импульсных методов.

Величину τ_p , при которой $\theta = \pi/2$, называют 90° -м импульсом, а величину τ_p , при которой $\theta = \pi$, – 180° -м импульсом (рис. 17.9)

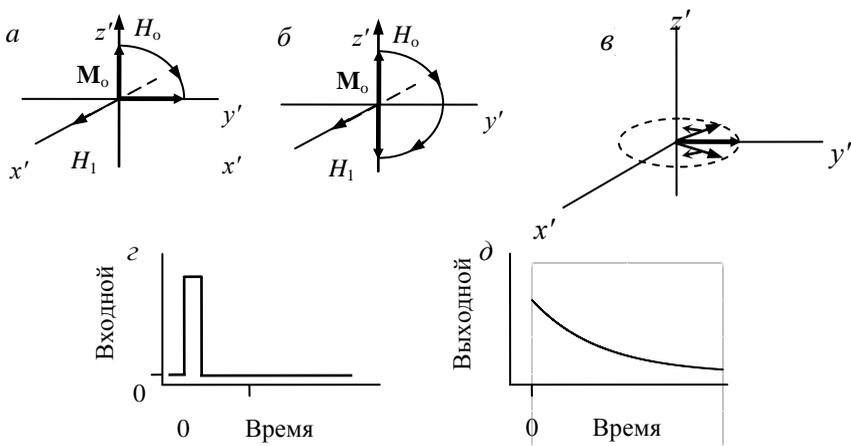


Рис. 17.9. Действие радиочастотного импульса на намагниченность: *a* – действие 90° -го; *б* – 180° -го импульсов на намагниченность M_0 во вращающейся системе координат. 90° -й импульс вдоль оси x' (90°_x -й импульс) поворачивает M от равновесного положения до совпадения с осью y' ; *в* – спад M при расфазировании магнитных моментов; *г* – входной сигнал – 90° -й импульс, соответствующий случаю *a*; *д* – экспоненциальный спад индуцированного сигнала, соответствующий случаю *в*

Пусть вдоль оси x' в системе координат, вращающейся с частотой ВЧ-поля, приложен 90° -й импульс (90_x° -й импульс).

По окончании импульса намагниченность \overline{M} направлена точно по оси y' , (см. рис. 17.9, а). Как уже отмечалось, устройство спектрометров ЯМР таково, что интенсивность наблюдаемого сигнала определяется скоростью изменения намагниченности в плоскости $x'y'$. Этот наведённый сигнал называют сигналом свободной индукции, поскольку его наблюдают после окончания 90° -го импульса, т. е. в отсутствие приложенного ВЧ-поля. При отсутствии релаксации в неподвижной лабораторной системе координат после 90° -го импульса наблюдалось бы вращение \overline{M} с частотой ω в плоскости xu . По мере развития поперечной релаксации сигнал уменьшается (см. рис. 17.9, в).

В идеально однородном поле постоянная времени спада была бы равна T_2 , однако фактически сигнал свободной индукции спадает с характеристическим временем T_2^* , которое определяется, прежде всего, неоднородностью магнитного поля. Вследствие неоднородности магнитное поле в различных точках ампулы ЯМР разное. Ядра в разных полях прецессируют с разными частотами, при этом веер магнитных моментов $\vec{\mu}$ ($\sum \vec{\mu} = \overline{M}$) быстро расходится, и M стремится к нулю. На рис. 17.10, а показан чисто экспоненциальный спад сигнала, который получается, если частота ВЧ-импульса в точности равна резонансной частоте единственного типа ядер в образце.

Хотя регистрация сигнала производится в отсутствие непосредственного воздействия ВЧ, опорный ВЧ-сигнал подаётся на детектор непрерывно, и поэтому детектор реагирует только на ту компоненту намагниченности, которая лежит вдоль оси y' во вращающейся системе координат. Если частота ВЧ-импульса слегка отличается от частоты опорного сигнала, то сразу после 90° -го импульса \overline{M} будет лежать вдоль оси y' . Однако \overline{M} теперь вращается относительно вращающейся системы координат с частотой, равной разнице частот ВЧ-импульса и вращающейся системы координат с частотой, равной разнице частот ВЧ-импульса и опорного сигнала, и детектор выделяет не только экспоненциаль-

ный спад M_{xy} , но и эффект интерференции с опорным сигналом (рис. 17.10, б). Спад M , следующий за 90° -м импульсом, несёт спектральную информацию, выявляемую в ЯМР-Фурье-спектроскопии.

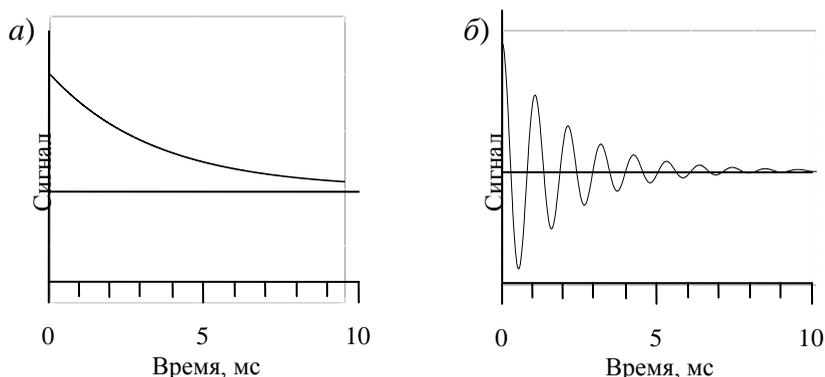


Рис. 17.10. Спад индуцированного сигнала: а – при высокой частоте, точно равной ларморовой; б – при расстройке ВЧ относительно резонанса

Строго доказано, что преобразование Фурье спада свободной индукции даёт спектр ЯМР, полностью эквивалентный тому, который получается при медленном прохождении резонанса на спектрометрах с непрерывной развёрткой. В ЯМР-спектрометрах с непрерывной развёрткой частота приложенного электромагнитного поля с магнитной составляющей H_1 медленно меняется, и последовательно выписываются пики поглощения энергии приложенного поля при достижении условий резонанса для различных типов протонов. В импульсных ЯМР-спектрометрах образец поглощает энергию ВЧ-импульса, который формируется при быстром включении и выключении передатчика, работающего на частоте, близкой к резонансной для данных ядер. После прекращения импульса энергия, полученная образцом, возвращается в катушку приемника в виде электрического сигнала, который называют спадом свободной индукции.

Как правило, импульсная ЯМР-спектроскопия трудно воспринимается студентами. Поэтому в следующем разделе мы более подробно остановимся на том, как формируется спад свободной индукции и как из него получают спектр ЯМР.

17.3.5. Действие радиочастотных импульсов и преобразование Фурье

Разложение в ряд Фурье – это математический метод разложения сложного колебания на его спектральные компоненты. Функцию $f(t)$ обычно можно представить в виде ряда Фурье, т. е. бесконечного ряда синусов и косинусов:

$$f(t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos(n\pi / T)t + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin(n\pi / T)t.$$

Когда проводятся математические операции спектрального анализа, то удобнее иметь дело не с рядами Фурье, а с соответствующими интегралами, в которых снято ограничение на область определения входящих в них функций: переменная t не ограничена областью $-T \leq t \leq T$, а может изменяться в бесконечных пределах. В этом случае

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(+i2\pi\nu t) dt$$

(17.10)

и

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\nu) \exp(-i2\pi\nu t) d\nu.$$

Осуществляя преобразования Фурье спада свободной индукции $f(t)$, который представляет собой суперпозицию ряда затухающих гармонических функций, получают спектр ЯМР $F(\nu)$, в котором каждой из затухающих гармонических функций соответствует пик на частоте колебания данной функции. Интенсивность пика определяется весом, с которым данная функция входит в спад свободной индукции, а ширина пика обратно пропорциональна характерному времени затухания гармонической функции.

В импульсных ЯМР-спектрометрах осциллирующее радиочастотное магнитное поле включается на короткое время (обычно 1–50 мкс), что короче времен T_1 и T_2^* , а затем вновь выключается. Частота, называемая несущей частотой ν_c , выбирается близкой к резонансным частотам исследуемых ядер, поэтому $H_{эфф} \approx H_1$. Как следует из принципа неопределённости, $\Delta E \cdot \Delta t \sim h$, $\Delta \nu \cdot \Delta \tau \sim 1$,

рассматриваемый прямоугольный импульс τ_p будет содержать целый набор частот $\nu_c \pm 1/\tau_p$. Можно показать, что распределение амплитуд радиочастотного магнитного поля в результате импульса длительностью τ_p на частоте ν_c описывается функцией (17.11), графически представленной на рис. 17.11:

$$H_1\tau_p(\nu) \sim \sin\left[(\pi(\nu - \nu_c)\tau_p)\right]/(\pi(\nu - \nu_c)\tau_p). \quad (17.11)$$

Распределение, представленное на рис. 17.11, показывает, что частотное представление $F(\nu)$ эквивалентно короткому импульсу во временном представлении $f(t)$. Два представления связаны математической процедурой Фурье-преобразования согласно выражениям (17.10).

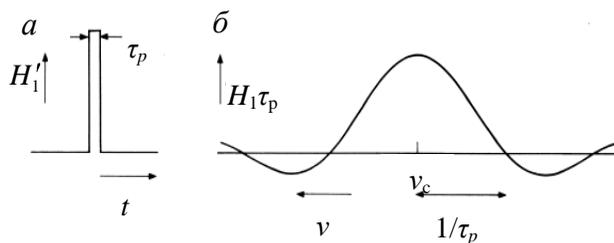


Рис. 17.11. Представление монохроматического радиочастотного импульса: *a* – во временном; *б* – частотном представлениях

Чем короче импульс, тем шире диапазон частот, возбуждаемых импульсом. На практике необходимо иметь $1/\tau_p$ на один-два порядка больше, чем диапазон химических сдвигов исследуемых ядер.

Очевидное преимущество импульсной ЯМР-Фурье-спектроскопии – возможность достаточно быстро накапливать множество спадов свободной индукции, а затем производить преобразование Фурье и получать спектр. При этом отношение сигнал/шум увеличивается в \sqrt{N} раз, где N – число накоплений. При стационарном методе регистрации сигналов ЯМР тоже можно накапливать спектры, но при этом на регистрацию одного протонного спектра в

диапазоне 0–10 м. д. уходит 10–15 мин. В импульсной ЯМР-спектроскопии, вследствие того что импульс возбуждает сразу весь интересующий нас спектральный диапазон, – секунды. Время τ , необходимое для регистрации одного скана, а значит, и скорость накопления спектра в ЯМР-Фурье-спектроскопии определяются временем релаксации T_1 и при строгих количественных измерениях τ должно быть $\geq 5T_1$.

Создание мощных спектрометров со сверхпроводящими магнитами и развитие новых совершенных методик сделало ЯМР-Фурье-спектроскопию важнейшим инструментом исследования в химии и биологии.

17.3.6. Спиновая релаксация

Рассмотрим вновь, что происходит с намагниченностью сразу после приложения 90°_x -го импульса. Во вращающейся с резонансной частотой системе координат вектор намагниченности будет постоянен по величине и направлен по оси y' (см. рис. 17.9, *a*). Если вернуться в лабораторную систему отсчёта, то имеет место прецессия намагниченности M_0 вокруг z с ларморовской частотой. Этот вращающийся вектор намагниченности вызывает слабый осциллирующий ток в катушке, окружающей образец, подобно тому, как вращающийся магнит в велосипедной динамо-машине создаёт ток в катушке, замыкающейся через лампочку фары. Однако, как мы видели ранее, в отсутствие внешних воздействий равновесная намагниченность имеет проекцию только на ось z . Следовательно, после прекращения 90° -го импульса возникшая в плоскости xu намагниченность будет убывать до нулевого значения, а проекция намагниченности на ось z будет увеличиваться от нуля до равновесного значения M_0 . Это возвращение к равновесию называют релаксацией. Релаксация приводит к тому, что сигнал ЯМР, определяемый по величине намагниченности в плоскости xu , затухает во времени (см. рис. 17.9, *d*).

Времена жизни возбуждённых ядерных спинов в определённом состоянии часто чрезвычайно велики по сравнению с временами жизни возбуждённых состояний в оптической спектроскопии и могут составлять секунды и даже минуты, тогда как в оптической спектроскопии эти времена составляют пико- или наносекунды.

Продольная релаксация

Сразу после 90° -го импульса результирующая намагниченность M_0 отклоняется на 90° от равновесной ориентации и располагается в плоскости xy . При этом исчезает разность заселённости уровней α и β . Возвращение M_0 на ось z и возвращение разности заселённости к равновесной происходит в ходе процесса так называемой продольной или спин-решёточной релаксации. Последний термин возник при изучении ЯМР твёрдого тела, когда избыточная энергия, полученная от ВЧ-генератора, в результате продольной релаксации передается твёрдой решётке. Одно из уравнений Блоха (17.7) предполагает, что восстановление намагниченности по оси z следует экспоненциальному закону с константой T_1 :

$$M_z(t) - M_0 = M_z(0) - M_0 \exp(-t/T_1).$$

Поперечная релаксация

Вернёмся к ситуации, имеющей место немедленно после 90° -го импульса во вращающейся системе координат. Помимо возвращения намагниченности на ось z , существует другой путь потери намагниченности в плоскости xy (см. рис. 17.9, в). Напомним, что результирующая намагниченность есть суперпозиция большого числа векторов магнитных моментов индивидуальных ядер. Если пренебречь продольной релаксацией, то после 90° -го импульса намагниченность будет стационарна и располагается на оси y' вращающейся системы координат после 90° -го импульса, только если локальные (постоянные и флуктуирующие во времени) магнитные поля, действующие на все спины в системе, будут одинаковы. В противном случае вектор магнитных моментов, составляющих результирующую намагниченность, будет расходиться, и в результате намагниченность в плоскости xy будет стремиться к нулю. При этом возникший после 90° -го импульса в катушке датчика электрический ток будет уменьшаться. Соответствующий затухающий сигнал, называемый спадом свободной индукции, изображён на рис. 17.9, д.

Разница в локальных магнитных полях для различных спинов имеет две причины: первая – неоднородность магнитного поля H_0 по объёму образца ($T_2(\Delta H_0)$), вторая – различия локальных

магнитных полей, возникающих в результате внутримолекулярных и межмолекулярных магнитных взаимодействий (T_2). Поперечная релаксация, возникающая вследствие этих двух причин, обозначается как T_2^* :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2(\Delta H_0)}.$$

Именно $\frac{1}{T_2^*}$ определяет скорость затухания сигнала свободной индукции, и ширина сигнала ЯМР выражается формулой

$$\Delta \nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2^*}.$$

Для большинства ядер с $I = 1/2$ в быстро вращающихся молекулах и при низкой вязкости растворителя наибольший вклад в T_2^* вносит неоднородность магнитного поля H_0 ($T_2(\Delta H_0)$).

В отсутствие неоднородностей H_0 вслед за 90° -м импульсом намагниченность на оси y' спадает экспоненциально по закону

$$M_y(t) = M_y(0) \exp(-t/T_2)$$

с постоянной времени T_2 , обусловленной исключительно внутримолекулярными и межмолекулярными магнитными взаимодействиями.

Для многих ядер с $I = 1/2$ время T_2 определяется прямым диполь-дипольным взаимодействием ядерных магнитных моментов через вакуум. Для ядер с $I > 1/2$ (квадрупольные ядра) основным вкладом в поперечную релаксацию может являться взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля. T_2 не может быть больше, чем T_1 . Для вязких жидкостей, больших медленно вращающихся молекул и твёрдых тел T_2 значительно короче, чем T_1 . Для невязких жидкостей и малых молекул $T_2 \approx T_1$. Для того чтобы накапливать сигналы спада свободной индукции, необходимо дожидаться возвращения намагниченности на ось z и только затем вновь подвергать образец воздействию импульса. Таким образом, частота, с которой можно накапливать сигналы ЯМР, определяется временем релаксации T_1 .

17.3.7. Химические сдвиги и спин-спиновое взаимодействие в импульсном эксперименте

Вращающаяся система координат – это не только удобный подход к рассмотрению воздействия ВЧ-импульса на намагниченность. В ЯМР-спектроскопии из частоты данного резонанса всегда вычитается несущая частота, близкая к резонансной частоте данного сорта ядер, что эквивалентно переходу во вращающуюся систему координат.

До сих пор рассматривалось воздействие ВЧ-импульса на образец, в котором присутствуют только идентичные ядра. Если пренебречь релаксацией, то после 90°_x -го импульса этим ядрам соответствует стационарный вектор намагниченности во вращающейся системе координат, направленный по оси y' . Разумеется, это справедливо при условии, что несущая частота (скорость вращения системы координат) точно соответствует ларморовской частоте данного сорта спинов. Если принять во внимание релаксацию, то после 90° -го импульса спад свободной индукции для этого случая будет представлять собой экспоненту $\exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right)$.

Теперь рассмотрим образец, содержащий две группы спинов A и X с разными химическими сдвигами ν_A и ν_X Гц, которые не связаны между собой спин-спиновым взаимодействием. Сразу вслед за 90°_x -м импульсом намагниченности M_X и M_A , соответствующие ядрам A и X , ориентированы вдоль оси y' во вращающейся системе координат. Если несущая частота (частота вращения вращающейся системы координат) совпадает с ν_A , то намагниченность M_A будет после импульса всё время направлена вдоль оси y' . Намагниченность M_X будет вращаться относительно y' с частотой $\nu = \nu_A - \nu_X$ (рис. 17.12). Если учесть процессы релаксации и предположить, что времена релаксации для M_X и M_A одинаковы (T_2^*), то сигнал спада свободной индукции для ядер сорта A будет представлять собой чистую экспоненту, подобную изображённой на рис. 17.10, a .

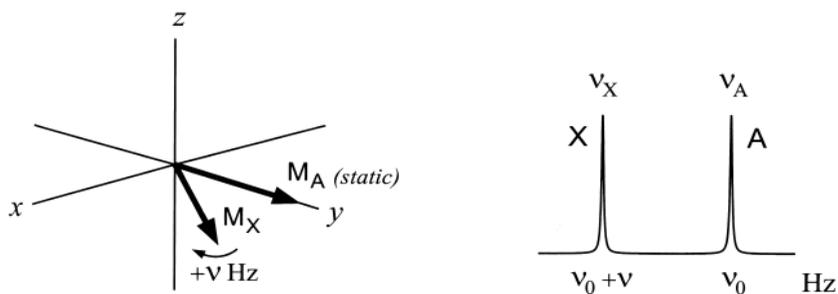


Рис. 17.12. Возникновение химических сдвигов во вращающейся системе координат

Результирующий спад свободной индукции от образца, содержащего ядра сорта *A* и *X*, будет представлять собой сумму «чистой» экспоненты и экспоненты, модулированной частотой $\nu_A - \nu_X$. Таким образом, ядрам с различными химическими сдвигами соответствуют векторы намагниченности, прецессирующие с различными скоростями во вращающейся системе координат. Чем больше химический сдвиг, тем больше скорость прецессии и тем больше частота модуляции экспоненты соответствующего спада свободной индукции.

В качестве иллюстрации на рис. 17.13 изображены спады свободной индукции и соответствующие спектры ЯМР различных образцов. В образцах *a* и *b* присутствует только один тип ядер, причём химический сдвиг ядер в образце *b* больше, чем в образце *a*. В образце *в* присутствуют ядра типа *a* и типа *b*. Спектр ЯМР образца *г* содержит четыре сигнала. Соответствующий этому спектру спад свободной индукции имеет более сложный вид, чем спад свободной индукции образца *в*. Очевидно, что вид спада свободной индукции ещё больше усложнится, если спектр ЯМР будет содержать десятки различных пиков. Результирующий спад свободной индукции будет представлять собой суперпозицию десятков затухающих синусоид, где характерное время затухания синусоиды определяется шириной соответствующего пика, а частота синусоиды – химическим сдвигом. На рис. 17.13 показано, каким образом можно получить обычный спектр ЯМР, имея в распоряжении сложный сигнал спада свободной индукции.

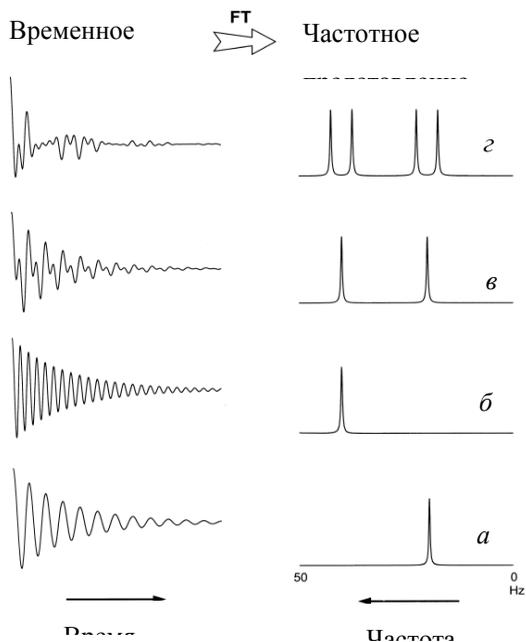


Рис. 17.13. Фурье-преобразование (FT) сигнала спада свободной индукции (временное представление) приводит к соответствующим спектрам ЯМР (частотное представление): *a*, *б* – одна частота; *в*, *г* – две и четыре частоты

17.4. Применение ЯМР в физической химии

В этом разделе мы продемонстрируем, каким образом с помощью метода ЯМР можно извлекать качественную и количественную физико-химическую информацию о строении и превращениях молекул в растворе. Как уже отмечалось, химически неэквивалентным ядрам соответствуют различные химические сдвиги. Поэтому, зная химический сдвиг, можно определить принадлежность ядра к той или иной функциональной группе. Например, на диаграмме химических сдвигов ЯМР ^1H приведены характерные области резонанса большинства функциональных групп протонов [11]. Число линий мультиплета даёт информацию о природе и числе ядер, примыкающих к резонирующему ядру. Это обстоятельство позволяет уточнить химический состав изучаемого соединения. Разработаны и широко применяются различные методики ЯМР, которые позволяют надёжно относить сигналы ЯМР сложных

органических соединений к определённым функциональным группам. Иногда полезным оказывается использование программ теоретического расчёта спектров ^1H и ^{13}C ЯМР, которые неплохо предсказывают вид спектров достаточно простых молекул. Однако, несмотря на обилие различных изошёренных методик, используемых в спектроскопии ЯМР, важнейшим источником физико-химической информации остается измерение интегральной интенсивности сигналов в спектре ЯМР, которая пропорциональна числу ядер, резонирующих в данной области спектра. Знание интегральной интенсивности сигналов ЯМР различных функциональных групп молекулы нередко позволяет делать ценные заключения об её строении.

Рассмотрим в качестве примера спектры ЯМР протонов этилового спирта (рис. 17.14). Как видно, спектр содержит два триплета при $\delta = 1,2$ и $\delta = 5,4$ м. д. и мультиплет при $\delta = 3,6$ м. д. По величине химических сдвигов можно отнести триплет при $\delta = 1,2$ м. д. к метильным протонам $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

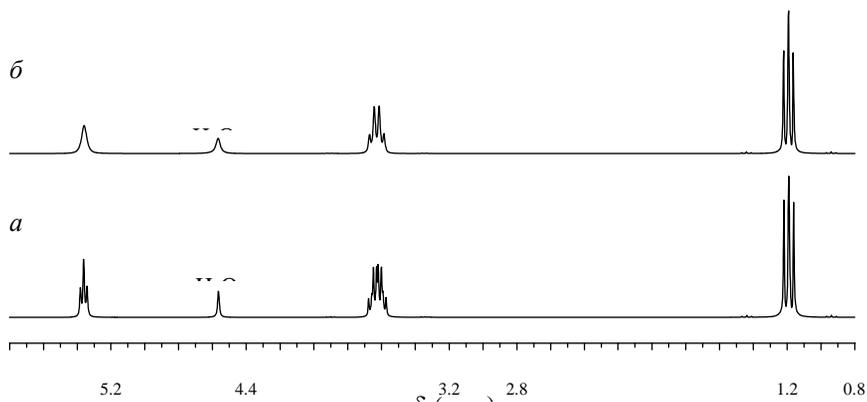


Рис. 17.14. ^1H ЯМР-спектр этилового спирта: *a* – без добавления кислоты; *б* – после добавления кислоты

Такое отнесение подтверждается соотношением интегральных интенсивностей двух триплетов и мультиплета (1:3:2) и наличием трёх линий в мультиплете при $\delta = 1,2$ м. д. с соотношением интенсивностей 1:2:1 между ними. Последнее указывает на то, что к

СН₃-группе примыкает СН₂-группа. На основании аналогичных

соображений линию при $\delta = 5,4$ м. д. можно отнести к ОН-протону спирта. Так как СН₂-группа находится между ОН- и СН₃-группами, можно ожидать, что её сигнал будет расщепляться на две линии равной интенсивности (дублет) из-за взаимодействия с одним протоном гидроксильной группы. Каждая из этих линий, в свою очередь, расщепится на четыре линии (квартет) из-за взаимодействия с протонами метильной группы (см. п. 17.2.2). Результатом такого взаимодействия будет дублет квартетов при $\delta = 3,6$ м. д. (см. рис. 17.14, а).

После добавления небольшого количества кислоты (см. рис. 17.14, б) происходит уширение линий триплета ОН-группы и затем появление на его месте узкого синглета. Такие изменения спектров вызваны ускорением обмена протонов воды и гидроксильной группы спирта. При быстром обмене гидроксильных протонов нельзя выделить определённой ориентации магнитного момента ОН-группы относительно магнитного момента СН₂-группы. Из-за этого исчезает соответствующее спин-спиновое взаимодействие, и спектр СН₂-протонов представляет собой квартет, обусловленный взаимодействием только с метильными протонами спирта. При промежуточных скоростях обмена анализ ширины и формы соответствующих линий спектра даёт информацию о скоростях наблюдаемых химических процессов.

17.4.1. Термодинамические измерения

Как уже отмечалось, интегральная интенсивность линии спектра ЯМР пропорциональна числу резонирующих ядер образца. Поэтому, если изучается равновесие



отношение концентраций соединений А и В можно найти как отношение интегральных интенсивностей соответствующих им линий ЯМР. Дальнейший расчёт константы равновесия K , изучение её температурной зависимости и определение термодинамических потенциалов не составляет труда. Несколько более сложным оказывается определение K при быстром обмене между А и В. В этом случае спектр ЯМР соединений А и В усредняется, и экспериментально удаётся наблюдать только одну общую линию. Экспери-

ментально измеренные параметры ЯМР χ_H этой линии, такие как химический сдвиг, ширина, скорость спин-решёточной релаксации и другие, определяются согласно следующему соотношению:

$$\chi_H = P_A \chi_A + P_B \chi_B, \quad (17.13)$$

где $P_A + P_B = 1$. Изучая зависимость χ_H от концентрации А и В, можно найти χ_A , χ_B и константу равновесия K .

Рассмотрим в качестве иллюстрации один из простейших случаев координации лиганда L к иону металла M с образованием комплекса ML в типичных условиях, когда $[M]_0 \ll [L]_0$, где нижний индекс обозначает полные концентрации реагентов. В случае регистрации спектров вещества L можем записать два исходных уравнения:

$$\chi_H = P \chi_{ML} + (1-P) \chi_L, \quad (17.14)$$

$$[M]_0 = [M] + [ML]. \quad (17.15)$$

Уравнение (17.15) является уравнением материального баланса, а (17.14) – следствием (17.13) при $P = P_A$ и $1 - P = P_B$. Согласно исходным данным $P \ll 1$. Поэтому можем считать, что $[L] = [L]_0$. Величину P можно вычислить, зная концентрацию ML:

$$P = \frac{[ML]}{[L]_0}. \quad (17.16)$$

В свою очередь,

$$[ML] = K[M][L]_0, \quad (17.17)$$

где K – константа устойчивости комплекса ML, образующегося по схеме



Выразив $[M]$ из (17.17) и подставив в (17.15), получаем:

$$[ML] = K[M]_0[L]_0(1 + K[L]_0)^{-1}.$$

Используя (17.16), можно показать, что:

$$\chi_H - \chi_L = (\chi_{ML} - \chi_L)K[M]_0(1 + K[L]_0)^{-1}.$$

Таким образом, как видно из последнего уравнения, измеряя величину $(\chi_H - \chi_L)$ в зависимости от концентрации $[M]_0$ и $[L]_0$, можно определить параметр K .

17.4.2. Кинетические измерения

Так как метод ЯМР позволяет измерять концентрации реагентов, присутствующих в исследуемом образце, то изучение зависимости этих концентраций от времени даёт информацию о кинетике наблюдаемых необратимых химических реакций. Кроме того, метод ЯМР позволяет изучать кинетику и механизм равновесных химических реакций типа (17.12) или (17.18). Так, спектры ЯМР определённым образом меняются, когда молекулы исследуемого вещества участвуют в различных обменных процессах. К ним относятся обмен атомами и группами атомов, изомеризация, сопровождающаяся изменением состояния данной группы, разрыв и образование водородных связей, образование комплексов и т. д.

Вероятности P_A и P_B пропорциональны средним временам жизни ядра τ_A и τ_B в состояниях A и B :

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{\tau_A}{\tau_B}.$$

Чем меньше разность частот резонирующих ядер $\Delta\nu_{AB} = \nu_A - \nu_B$, тем меньшая скорость обмена приведёт к слиянию сигналов. Действительно, скорость обмена W , при которой происходит слияние сигналов, можно оценить из соотношения неопределённостей

$$\Delta E \cdot \tau = \hbar.$$

С учётом этого принципа частота, соответствующая резонансу, также будет характеризоваться неопределённостью

$$\Delta\nu_{AB} = \frac{\Delta E}{\hbar}.$$

Так как по определению $W = \tau^{-1}$, то

$$W = 2\pi\Delta\nu_{AB}.$$

Измерение времени жизни и скоростей обмена наиболее удобно проводить в пределах быстрого и медленного обмена между состояниями A и B .

При медленном обмене $W \ll 2\pi\Delta\nu_{AB}$. В этом случае, как и при отсутствии обмена, наблюдаются два сигнала – A и B . Наличие

обменного процесса находит отражение в изменении ширины линий. Обменное увеличение ширины линий ЯМР $\Delta\nu_{1/2}$ равно

$$\Delta(\Delta\nu_i)_{1/2} = (\pi\tau_i)^{-1},$$

где i равно A или B . Измеряя ширину линий при изменении скорости обмена (например, при изменении температуры), можно найти времена жизни τ_A и τ_B , а следовательно, и константы скоростей $k_{A \rightarrow B} = \tau_A^{-1}$ и $k_{B \rightarrow A} = \tau_B^{-1}$.

При быстром обмене $W \gg 2\pi\Delta\nu_{AB}$ наблюдается только одна линия. Её ширина определяется следующим соотношением:

$$(\Delta\nu_{1/2})_{ex} = P_A(\Delta\nu_{1/2})_A + P_B(\Delta\nu_{1/2})_B + \frac{P_A^2 P_B^2 (2\pi\Delta\delta_{AB})^2}{\pi} (\tau_A + \tau_B).$$

Видно, что в этом случае из эксперимента можно определить сумму времён жизни состояний A и B .

17.5. Ядерный магнитный резонанс в парамагнитных комплексах

17.5.1. Основные параметры спектров ЯМР парамагнитных комплексов

Спектры ЯМР молекулы, в состав которой входит парамагнитный металл, претерпевают сильные изменения, обусловленные взаимодействием магнитных моментов ядер молекулы с магнитным моментом неспаренного электрона металла. Эти изменения обусловлены тем, что магнитный момент электрона примерно на три порядка превышает магнитный момент ядра, что приводит к появлению сильных локальных магнитных полей на ядре. Результатирующим эффектом является резкое смещение и уширение сигналов ЯМР различных ядер молекулы. Такие изменения принято называть парамагнитными. Смещение сигналов называют парамагнитным сдвигом, а уширение сигналов – парамагнитным уширением, которое возникает вследствие парамагнитной релаксации ядер молекулы.

При образовании координационных соединений с парамагнитными ионами парамагнитный сдвиг сигналов обусловлен двумя основными вкладками: контактным сдвигом, обусловленным взаимодействием спина электрона со спином магнитного ядра при образовании связи, и псевдоконтактным сдвигом, обусловленным

классическим диполь-дипольным взаимодействием между ядрами и электронными спинами парамагнитного иона.

В общем случае парамагнитный сдвиг имеет вид

$$\delta = \frac{1}{3} \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \left\langle \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r^3} \right\rangle - \frac{a_N}{3h\gamma_N\beta} \left(\frac{\chi_{\parallel}}{g_{\parallel}} + \frac{2\chi_{\perp}}{g_{\perp}} \right),$$

где θ – угол между главной осью магнитной анизотропии комплекса и направлением вектора \vec{r} ; r – расстояние между резонирующим ядром z и атомом парамагнитного металла M ; a_N – константа изотропного контактного сверхтонкого взаимодействия; γ_N – гиромангнитное отношение ядра; β – магнетон Бора; g_{\parallel} и g_{\perp} – параллельная и перпендикулярная компоненты g -тензора; χ_{\parallel} и χ_{\perp} – параллельная и перпендикулярная компоненты тензора магнитной восприимчивости комплекса (магнитной восприимчивостью называют величину, характеризующую связь между магнитным моментом (намагниченностью) вещества и магнитным полем) (рис. 17.15).

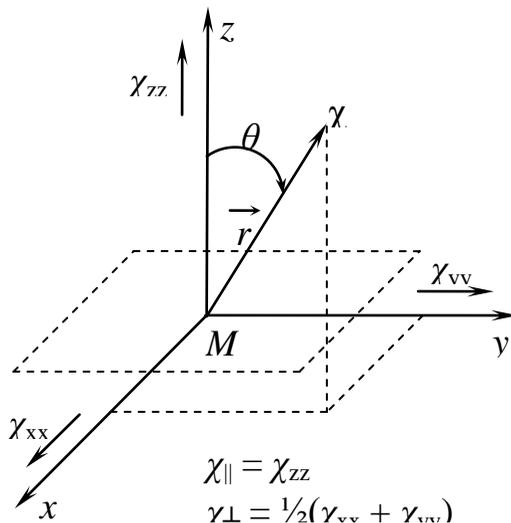


Рис. 17.15. Тензор магнитной восприимчивости χ и его проекции χ_{xx} , χ_{yy} ,

χ_{zz} в декартовой системе координат

Восприимчивость N ядер со спином I определяется выражением

$$\chi = N \frac{g_N^2 \beta_N^2 I(I+1)}{3k_B T}.$$

Практически за парамагнитные сдвиги ядер молекул принимается смещение их сигналов при добавлении парамагнитного вещества. Для комплексов, в которых лиганды прочно связаны с ионами металлов, парамагнитные сдвиги ядер лигандов в координационной сфере металла определяются непосредственно как разница химических сдвигов комплексов и свободного лиганда.

Скорость парамагнитной релаксации, как и парамагнитный сдвиг, определяется двумя основными механизмами взаимодействия магнитных моментов: контактным и дипольным. Выражения для скорости парамагнитной спин-решёточной ($R_1 = 1/T_1$) и парамагнитной спин-спиновой релаксации ($R_2 = 1/T_2$) имеют сложный вид. Для практических целей используют упрощённые формулы:

$$R_1 = 2Q \left(3\tau_c + \frac{7\tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} \right) + 2C \frac{\tau_e}{1 + \omega_S^2 \tau_e^2},$$

$$R_2 = Q \left(7\tau_c + \frac{13\tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} \right) + C \left(\tau_e + \frac{\tau_e}{1 + \omega_S^2 \tau_e^2} \right),$$

где $Q = \frac{2}{15} \gamma_N^2 g^2 \beta^2 S(S+1) \langle r^{-6} \rangle$, $C = \frac{S(S+1) a_N^2}{3h^2}$.

Здесь ω_S – частота ларморовской прецессии электрона; τ_e и τ_c – времена корреляции контактного и дипольного взаимодействий соответственно; g – средний g -фактор комплекса; S – электронный спин комплекса.

Скорость спин-спиновой парамагнитной релаксации R_2 определяется по ширине линии резонирующего ядра молекулы в растворе:

$$R_2 = \pi \Delta \nu_{1/2}.$$

Для определения скорости спин-решёточной парамагнитной релаксации R_1 необходимо применение специальной импульсной методики, которая осуществима только на импульсных ЯМР-спектрометрах.

17.5.2. Использование данных ЯМР для исследования парамагнитных металлокомплексов

Исследование парамагнитных комплексных соединений по спектрам ЯМР в растворе основывается на анализе изменений, которые происходят в спектре ЯМР магнитных ядер лиганда при комплексообразовании. Основными характеристиками являются величины парамагнитных сдвигов и скоростей парамагнитной релаксации.

Исследования методом ЯМР парамагнитных комплексов проводятся по следующим основным направлениям.

1. Определение термодинамических характеристик металлокомплексов в растворах.
2. Изучение электронной структуры комплексов и природы их координационных связей.
3. Оценка длин координационных связей лигандов и их ориентации в системе молекулярных осей комплекса.

Для проведения подобных исследований часто необходимы достаточно сложные расчёты, которые позволяют (исходя из величин парамагнитных сдвигов и скоростей парамагнитной релаксации) определить геометрические и термодинамические характеристики парамагнитного соединения. Дополнительные сложности вносят обменные процессы, которые часто имеют место в комплексных соединениях. Обменивающимися формами могут быть связанный и несвязанный лиганд, одинаковые и различные лиганды в комплексах различного состава и др. Поэтому при изменении сдвигов и скоростей релаксации лабильных лигандов необходимо учитывать обменные вклады в парамагнитный сдвиг δ и в скорость парамагнитной релаксации $R_{1,2}$. Если время жизни такого лиганда L в координационной сфере парамагнитного комплекса M достаточно велико в шкале времени ЯМР, то удаётся одновременно наблюдать сигналы координированного ML и «свободного» лиганда L . В противном случае наблюдаемый спектр есть результат усреднения спектров двух состояний лиганда, причём вид результирующего спектра зависит от скорости обмена лигандов между этими двумя состояниями.

Проще всего анализировать спектры ЯМР парамагнитных частиц в тех случаях, когда скорость обмена лиганда L между координированным состоянием в металлокомплексе ML и свободным состоянием в растворе L ($M + L \leftrightarrow ML$) достаточно велика.

В этом случае парамагнитный сдвиг какого-либо ядра лиганда L можно представить в виде

$$\delta = \delta_{ML} P_{ML} + \delta_L (1 - P_{ML}), \quad (17.19)$$

где δ – наблюдаемый химический сдвиг; δ_{ML} и δ_L – химический сдвиг сигнала данного ядра в комплексе ML и в растворе соответственно; P_{ML} – вероятность нахождения лиганда L в комплексе ML.

Отметим, что P_{ML} зависит от концентрации M и L, и, следовательно, анализируя зависимость δ от концентраций M и L, можно определить термодинамические параметры комплекса ML. В дальнейшем нас будет интересовать ситуация, в которой устойчивость ML не очень велика. В этом случае при $[M]_0 \ll [L]_0$

$$P_{ML} = n \frac{[M]_0}{[L]_0},$$

где n – общее число молекул L в комплексе; $[M]_0$ и $[L]_0$ – полные концентрации M и L. Выражение (17.19) можно преобразовать к виду

$$\delta - \delta_L = P_{ML} (\delta_{ML} - \delta_L),$$

или в терминах парамагнитного сдвига

$$\delta_P = P_{ML} \delta_P^{(M)},$$

где $\delta_P = \delta - \delta_L$, $\delta_P^{(M)} = \delta_{ML} - \delta_L$.

Скорость наблюдаемой спин-спиновой парамагнитной релаксации при быстрых скоростях обмена имеет аналогичный вид:

$$R_{2P} = P_M R_{2P}^{(M)}.$$

Однако с уменьшением скорости обмена в этом выражении появляется дополнительный член

$$R_{2P} = P_M R_{2P}^{(M)} + P_M (2\pi \delta_P^{(M)})^2 \tau_{ex}, \quad (17.20)$$

связанный с неполным усреднением свободного и координированного состояния лиганда. Величина τ_{ex} – время жизни лиганда в комплексе. Член $P_M R_{2P}^{(M)}$ в выражении (17.20) при рассматриваемых нами условиях является малым по сравнению с обменным членом, и поэтому при расчётах им можно пренебречь.

Таким образом, измеряя δ_P и R_{2P} при разных температурах, можно найти время обмена и энергию активации обмена.

17.6. Лабораторные работы

17.6.1. Работа Я-1. Определение термодинамических параметров изомеризации ацетилацетона

Известно, что ацетилацетон представляет собой смесь двух изомеров – енольной и кето-формы, которые находятся в равновесии:

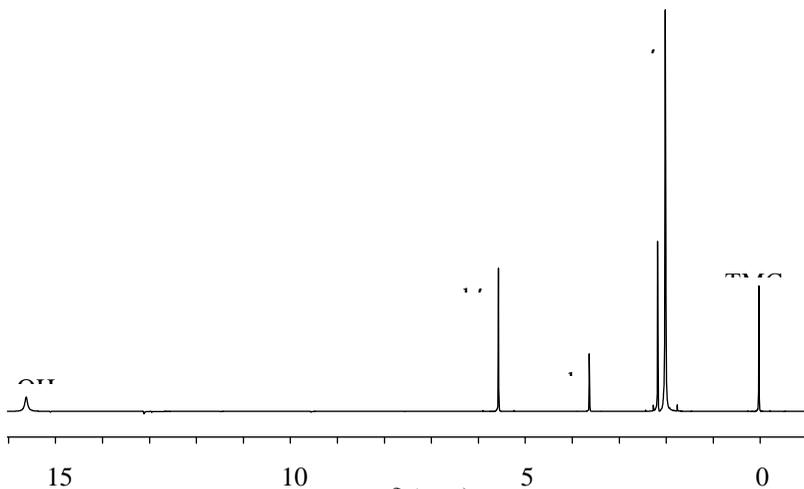
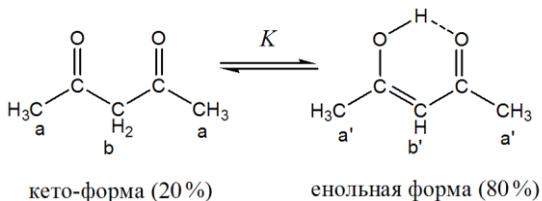


Рис. 17.16. ЯМР-спектр ацетилацетона в CCl_4 при комнатной температуре

В спектре ^1H ЯМР (рис. 17.16) это соответствует двум группам линий, причём кето-форме соответствуют две линии, а енольной – три. Величина константы равновесия K для процесса кето-енольной таутомерии представляется в виде

$$K = \frac{[\text{енольная} \cdot \text{форма}]}{[\text{кето-форма}]} \quad (17.21)$$

Тогда изменение потенциала Гиббса для кето-енольной таутомерии можно представить в виде

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K$$

или

$$\Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ = -RT \ln K. \quad (17.22)$$

Выражение (17.22) перепишем следующим образом:

$$-\frac{\Delta_r H_T^\circ}{T} + \Delta_r S_T^\circ = R \ln K.$$

Анализируя температурную зависимость константы K , можно получить значения $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$.

Целью работы является определение величин стандартной энтальпии и энтропии таутомерной изомеризации ацетилацетона.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- ЯМР-спектрометр Bruker DPX-250 NMR или иной;
- стандартная ампула ЯМР диаметром 5 мм;
- автоматические регулируемые микропипетки на 0,1–1 мл и 10–100 мкл;
- ацетилацетон;
- 10–20 мкл тетраметилсилана (ТМС).

Порядок выполнения работы

1. С помощью микропипетки в ампулу ЯМР помещают 0,6 мл ацетилацетона и 10 мкл внутреннего эталона ТМС.

2. Записывают протонный спектр ЯМР ацетилацетона при комнатной температуре и производят отнесение линий.

3. Определяют отношение концентраций енольной и кето-формы ацетилацетона при комнатной температуре из отношения интегральных интенсивностей сигналов CH_3 -групп, иными словами, определяют K по формуле (17.21).

4. Повышают температуру на 5–8 °С и вновь определяют K .

5. Получают зависимость $K = f(T)$ в 5–10 точках до температуры 80 °С. Строят график зависимости $R \ln K$ от $1/T$, аппроксимируют эту зависимость прямой линией.

6. Используя метод наименьших квадратов (МНК) и предполагая, что $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$ не зависят от температуры, из отсекаемого

отрезка и тангенса угла наклона зависимости $R\ln K$ от $1/T$ получают $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$. Определяют величины стандартных отклонений $\sigma_{\Delta H}$ и $\sigma_{\Delta S}$ на основании общих выражений, приведённых ниже:

$$y = px + q; \quad (17.23)$$

$$p = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - \sum x_i^2}; \quad q = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - \sum x_i^2}; \quad (17.24)$$

$$\sigma_p = \left(\frac{\sigma_y^2}{\sum x_i^2 - \frac{\sum x_i^2}{n}} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad \sigma_q = \left(\frac{\sigma_y^2 \sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - \sum x_i^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (17.25)$$

где x_i и y_i – экспериментальные значения x и y ; σ_y определяется уравнением

$$\sigma_y^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2}{n-1};$$

$y_i = R\ln K$; $x_i = 1/T$; $p = -\Delta_r H^\circ$; $q = \Delta_r S^\circ$; n – число точек в эксперименте; \bar{y}_i – это значения y_i на прямой, определяемой из уравнения (17.23) с учётом p и q , найденных по МНК, и экспериментальных значений x_i .

Полученные результаты заносят в итоговую таблицу.

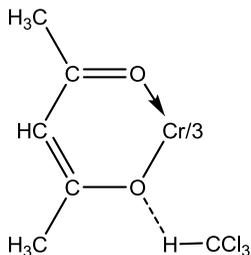
T, K	K	$\Delta_r H^\circ$	$\sigma_{\Delta H^\circ}$	$\Delta_r S^\circ$	$\sigma_{\Delta S^\circ}$

Отчёт о работе должен содержать:

- таблицу с первичными данными (температура, интегральные интенсивности сигналов метильных групп);
- график в координатах $\ln K - 1000/T$;
- значения константы K при разных температурах, термодинамические параметры $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$ (с указанием погрешности измерения).

17.6.2. Работа Я-2. Измерение константы устойчивости лабильного комплекса хлороформа с трис(ацетилацетонатом) хрома(III)

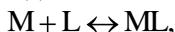
Установлено, что взаимодействие хлороформа с трис(ацетилацетонатом) хрома(III), $\text{Cr}(\text{acac})_3$, осуществляется по механизму внешнесферного комплексообразования. Присоединение CHCl_3 к атому кислорода ацетилацетонатного лиганда $\text{Cr}(\text{acac})_3$ в комплексе $\text{Cr}(\text{acac})_3 \times \text{CHCl}_3$ происходит за счёт образования водородной связи. Ширина линии какого-либо ядра в спектре ЯМР определяется взаимодействием магнитного



момента этого ядра с магнитными моментами других ядер молекулы, а также с магнитными моментами ядер окружающей среды.

Комплекс $\text{Cr}(\text{acac})_3$ является парамагнитным, т. е. обладает неспаренным электроном. Магнитный момент электрона приблизительно в 1000 раз больше магнитного момента любого ядра, и вследствие этого взаимодействие ядер с неспаренным электроном парамагнитного комплекса металла велико по сравнению со взаимодействиями ядерных магнитных моментов между собой. Это приводит к уширению сигналов ЯМР ядер, взаимодействующих с парамагнитными катионами металлов.

Процесс комплексообразования между CHCl_3 и $\text{Cr}(\text{acac})_3$ можно представить в виде одностадийной схемы:



где $M = \text{Cr}(\text{acac})_3$, $L = \text{CHCl}_3$. Константа устойчивости K определяется как

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]}.$$

Комплекс $\text{Cr}(\text{acac})_3 \times \text{CHCl}_3$ является лабильным. Обмен молекулы CHCl_3 между свободным и координированным состоянием осуществляется за времена $\tau \approx 10^{-10}$ с, что соответствует условию быстрого обмена в шкале времени ЯМР. При этом в спектре ЯМР не наблюдаются отдельно линия свободной молекулы CHCl_3 и линия молекулы CHCl_3 в комплексе $\text{Cr}(\text{acac})_3 \times \text{CHCl}_3$, а возникает один сигнал, все параметры которого (в том числе и ширина)

соответствуют средневзвешенным значениям между параметрами линий свободной и координированной молекулы CHCl_3 . Для наблюдаемой ширины линии хлороформа ($\Delta\nu_{1/2, \text{набл.}}$) в присутствии $\text{Cr}(\text{асас})_3$ по аналогии с выражением (17.14) можно написать:

$$\Delta\nu_{1/2, \text{набл.}} = P\Delta\nu_{1/2P} + (1-P)\nu_{1/2S}, \quad (17.26)$$

где P – вероятность нахождения молекулы CHCl_3 в комплексе $\text{Cr}(\text{асас})_3 \times \text{CHCl}_3$, а $\Delta\nu_{1/2P}$ и $\Delta\nu_{1/2S}$ определяются соотношениями:

$$\Delta\nu_{1/2P} = \Delta\nu_{1/2}^{(M)} + \Delta\nu_{1/2}^{(V)} + \Delta\nu_{1/2}^{(L)}, \quad (17.27)$$

$$\Delta\nu_{1/2S} = \Delta\nu_{1/2}^{(V)} + \Delta\nu_{1/2}^{(L)}. \quad (17.28)$$

В этих формулах $\Delta\nu_{1/2}^{(M)}$ – ширина линии CHCl_3 в комплексе $\text{Cr}(\text{асас})_3 \times \text{CHCl}_3$; $\Delta\nu_{1/2}^{(V)}$ – вклад в ширину линии из-за случайных хаотических столкновений CHCl_3 с парамагнитным комплексом; $\Delta\nu_{1/2}^{(L)}$ – ширина линии хлороформа без парамагнитного комплекса.

С учётом соотношений (17.27) и (17.28) выражение (17.26) можно представить в виде

$$\Delta\nu_{1/2, \text{набл.}} = P\Delta\nu_{1/2}^{(M)} + \Delta\nu_{1/2}^{(V)} + \Delta\nu_{1/2}^{(L)}. \quad (17.29)$$

Для молекул, не взаимодействующих с парамагнитным комплексом ($P = 0$), соотношение (17.29) будет выглядеть как

$$\Delta\nu_{1/2, \text{набл.}}^{(\text{эт.})} = \Delta\nu_{1/2, \text{эт.}}^{(V)} + \Delta\nu_{1/2, \text{эт.}}^{(L)}. \quad (17.30)$$

В качестве вещества, не образующего комплекса с $\text{Cr}(\text{асас})_3$, могут использоваться вещества, применяемые в ЯМР в качестве эталонов – ТМС, циклогексан и др. Поскольку вероятности случайных столкновений CHCl_3 и инертного эталона с парамагнитным комплексом приблизительно равны, выполняется соотношение

$$\Delta\nu_{1/2}^{(V)} \approx \Delta\nu_{1/2, \text{эт.}}^{(V)}.$$

Кроме того, с достаточной точностью можно полагать, что в диамагнитных растворах ширина всех линий приблизительно одинакова:

$$\Delta\nu_{1/2}^{(L)} \approx \Delta\nu_{1/2, \text{эт.}}^{(L)}.$$

Обозначим разность наблюдаемой ширины линии CHCl_3 в присутствии $\text{Cr}(\text{асас})_3$ ($\Delta\nu_{1/2, \text{набл.}}$) и ширины линии эталона в этом же растворе ($\Delta\nu_{1/2, \text{набл.}}^{(\text{эт.})}$) как

$$\Delta v_{1/2} = \Delta v_{1/2, \text{набл.}} - \Delta v_{1/2, \text{набл.}}^{(\text{эм.})} \quad (17.31)$$

Тогда, вычтя выражение (17.30) из выражения (17.29), получим:

$$\Delta v_{1/2} = P \Delta v_{1/2}^{(M)}. \quad (17.32)$$

Вероятность нахождения CHCl_3 в комплексе с $\text{Cr}(\text{асас})_3$ определяется как отношение концентраций $[ML]$ и свободного лиганда $[L]$.

Принимая во внимание, что

$$[ML] = K[M][L],$$

и учитывая условия материального баланса

$$[M]_0 = [M] + [ML],$$

выражение (17.32) можно привести к виду

$$\Delta v_{1/2} = \Delta v_{1/2}^{(M)} \frac{\alpha K [L]_0}{1 + K [L]_0}. \quad (17.33)$$

Здесь $\alpha = [M]_0/[L]_0$; $[M]_0$ и $[L]_0$ – общие концентрации М и L. Так как $\alpha \ll 1$, в уравнении (17.33) учтено, что $[L] \approx [L]_0 = [\text{CHCl}_3]_0$.

Таким образом, как видно из (17.33), константу устойчивости можно определить из анализа зависимости ширины линии CHCl_3 ($\Delta v_{1/2}$) от концентрации CHCl_3 .

Целью работы является нахождение значения константы K .

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- ЯМР-спектрометр Bruker DPX-250 NMR или иной;
- 2–3 стандартные ампулы ЯМР диаметром 5 мм;
- автоматические регулируемые микропипетки на 0,1–1 мл и 10–100 мкл;
- хлороформ (1 мл), четыреххлористый углерод (20 мл), циклогексан (0,1 мл);
- трис-ацетилацетонат хрома(III) (0,015 г).

Порядок выполнения работы

1. Непосредственно в ампулу ЯМР взвешивают 15 мг обезвоженного $\text{Cr}(\text{асас})_3$.

2. Микропипеткой в ампулу с взвешенным $\text{Cr}(\text{асас})_3$ добавляют 0,4 мл CHCl_3 , 0,2 мл CCl_4 и 0,03 мл циклогексана (эталон). Получается раствор, содержащий 0,068 М $\text{Cr}(\text{асас})_3$ и 7,88 М CHCl_3 . При этом $\alpha = 0,0086$.

3. Записывают спектр ЯМР образца, состоящий из двух линий (одна линия принадлежит хлороформу, другая – циклогексану) и измеряют ширину этих линий.

4. По формуле (17.31) вычисляют разность:

$$\Delta\nu_{1/2} = \Delta\nu_{1/2,набл.} - \Delta\nu_{1/2,набл.}^{(эт.)}$$

5. Постепенно уменьшают концентрацию CHCl_3 , добавляя в ампулу растворитель CCl_4 по 0,2–0,5 мл (не забывая перемешивать раствор встряхиванием закрытой ампулы) до полного заполнения ампулы. После каждого добавления CCl_4 регистрируют ЯМР-спектр и вычисляют $\Delta\nu_{1/2}$. После заполнения ампулы из неё отбирают микропипеткой 0,5 мл раствора, переносят его в другую ампулу и добавляют эталон – 0,025 мл циклогексана. Продолжают добавлять CCl_4 по 0,2–0,5 мл, регистрировать спектры и вычислять $\Delta\nu_{1/2}$ до концентрации $[\text{CHCl}_3] = 0,1$ моль/л или до состояния, когда ширина линии CHCl_3 сравняется с шириной линии эталона.

Таким образом, получают 10–15 точек зависимости $\Delta\nu_{1/2} = f([\text{CHCl}_3])$. Данные заносят в таблицу.

$[\text{CHCl}_3]$	$\Delta\nu_{1/2}$	$1/[\text{CHCl}_3]_0$	$\alpha/\Delta\nu_{1/2}$

6. На основании уравнения (17.33), переписанного в виде

$$\frac{\alpha}{\Delta\nu_{1/2}} = \frac{1}{\Delta\nu_{1/2}^{(M)} \cdot K} \cdot \frac{1}{[\text{CHCl}_3]_0} + \frac{1}{\Delta\nu_{1/2}^{(M)}}$$

строят линейную зависимость $\frac{\alpha}{\Delta\nu_{1/2}}$ от $\frac{1}{[\text{CHCl}_3]_0}$.

7. Результаты обрабатывают методом наименьших квадратов. Вычисляют значения K и $\Delta\nu_{1/2}^{(M)}$, а также величины стандартных отклонений σ_K и $\sigma_{\Delta\nu_{1/2}^{(M)}}$ по формулам (17.23)–(17.25):

$$y = px + q; \quad x = \frac{1}{[\text{CHCl}_3]_0}; \quad y = \frac{\alpha}{\Delta\nu_{1/2}}$$

$$p = \frac{1}{\Delta v_{1/2}^{(M)} K}; \quad q = \frac{1}{\Delta v_{1/2}^{(M)}}; \quad K = \frac{q}{p};$$

$$\sigma_K^2 = \left(\frac{\sigma_q p + \sigma_p q}{p^2} \right)^2; \quad \sigma_{\Delta v_{1/2}^{(M)}}^2 = \left(\frac{1}{q^2} \right)^2 \sigma_p^2.$$

Полученные результаты заносят в итоговую таблицу.

p	q	σ_p	σ_q	K	σ_K	$\Delta v_{1/2}^{(M)}$	$\sigma_{\Delta v_{1/2}^{(M)}}$

Отчёт о работе должен содержать:

- сведения о начальной концентрации реагентов и температуре проведения реакции;
- первичные данные (концентрация хлороформа и ширина линии хлороформа);
- график, по которому определяли константу равновесия K и ширину линии $\Delta v_{1/2}^{(M)}$;
- значения K , $\Delta v_{1/2}^{(M)}$ и величины стандартных отклонений.

17.6.3. Работа Я-3. Определение термодинамических параметров орто-пара конверсии водорода

В середине прошлого века при разработке способов производства больших количеств жидкого водорода технологам пришлось столкнуться с неприятной проблемой. Сжиженный газ начинал интенсивно кипеть и испаряться, несмотря на надёжную теплоизоляцию ёмкости для его хранения. Уже за 100 часов испарилось до 40 % жидкости. Причиной этого явления была особенность молекулярного водорода, давно предполагавшаяся специалистами в области квантовой физики и уже подтверждённая ими экспериментально.

Молекулы водорода H_2 различаются взаимной ориентацией ядерных спинов, которые либо параллельны, либо антипараллельны. Обычный диводород является смесью двух изомеров. Один из них называют ортоводородом (ядерные спины атомов параллельны, суммарный ядерный спин молекулы $I = 1$), второй – параводородом

($I = 0$). Различие свойств этих разновидностей диводорода достаточно велико для того, чтобы они могли быть разделены методом газовой хроматографии. При нормальных условиях газообразный водород представляет собой смесь 75 % ортоводорода (орто- H_2) и 25 % параводорода (пара- H_2). Доля пара- H_2 в жидком водороде при $T = 20,4$ К в условиях равновесия равна 98,8 %. Однако, поскольку переход между орто- и параизомерами (орто-пара конверсия) происходит медленно, то после сжижения газа без принятия специальных мер концентрация параводорода оказывается близкой к 25 %, и полученный жидкий водород находится в неравновесном состоянии. В дальнейшем постепенно происходит самопроизвольная конверсия: уже через 100 часов содержание параводорода увеличивается до 60 %. Тепловой эффект конверсии составляет 1,4 кДж/моль, что превышает теплоту испарения водорода (~0,9 кДж/моль). Поэтому в процессе перехода в равновесное состояние жидкий водород должен полностью испариться. Этого можно избежать, если водород будет приводиться к изомерному равновесию непосредственно в процессе охлаждения и сжижения.

Существование двух форм водорода было предсказано квантовой теорией ещё на первых этапах её развития (Мекке, Гейзенберг и Гунд, 1924 г.) и вскоре было подтверждено экспериментально (Бонгеффер и Гартек, 1929 г.). Удалось количественно объяснить низкотемпературный ход вращательного вклада в теплоёмкость и особенности полосатых спектров водорода [12].

В настоящее время процесс орто-пара конверсии H_2 находит применение в химических исследованиях в качестве модельной реакции для изучения механизмов взаимодействия водорода с различными веществами. Важным применением параводорода является его использование для получения гиперполяризованных состояний в ЯМР-спектроскопии и ЯМР-томографии [13].

Что касается наблюдаемого теплового эффекта при низкотемпературной орто-пара конверсии H_2 , то его происхождение на первый взгляд непонятно, поскольку энергия взаимодействия ядерных спинов в молекуле водорода значительно меньше, чем теплота этого перехода. Количественное объяснение величины эффекта явилось в своё время одним из успехов квантовой физики. Оказалось, что набор разрешённых вращательных состояний не одинаков для орто- и парасостояния молекулы водорода. Для параводорода

разрешены только чётные значения вращательного квантового числа J (в том числе $J = 0$), а для ортоводорода – только нечётные (низшему доступному уровню соответствует $J = 1$). Энергетическое различие между первым и нулевым вращательными состояниями обуславливает значительный экзо-эффект превращения орто- H_2 в пара- H_2 при низких температурах [14].

Волновая функция системы из двух частиц Ψ может быть представлена как произведение вращательной (координатной) $\Psi_{\text{коорд.}}$ и спиновой $\Psi_{\text{яд.спин.}}$ волновых функций [15]:

$$\Psi = \Psi_{\text{коорд.}} \cdot \Psi_{\text{яд.спин.}}$$

Протоны имеют полуцелый спин и являются фермионами. Поэтому, согласно принципу Паули, полная волновая функция молекулы H_2 должна быть антисимметричной относительно перестановки ядер. В случае ортоводорода (триплетное состояние, ядерные спины параллельны) спиновая волновая функция при перестановке ядер не изменяется, т. е. является симметричной, и знак должна изменить координатная волновая функция. Поскольку знак координатной волновой функции молекулы водорода определяется множителем $(-1)^J$, то вращательное квантовое число J молекулы ортоводорода должно быть нечётным (1; 3; 5...), чтобы её волновая функция была антисимметричной. В случае параводорода спиновая волновая функция является антисимметричной, и аналогичные рассуждения приводят к тому, что вращательное квантовое число J должно быть чётным (0; 2; 4...).

Отношение концентраций [пара- H_2] / [орто- H_2] – это константа равновесия K_p , которая может быть рассчитана как отношение статсумм $Z_{\text{пара}}$ и $Z_{\text{орто}}$. В соответствии с определением, статсуммы пара- H_2 и орто- H_2 равны

$$Z_{\text{пара}} = \sum_{J(\text{чётн})} (2J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right) = 1 + 5e^{-6(\theta/T)} + 9e^{-20(\theta/T)} + \dots,$$

$$Z_{\text{орто}} = 3 \cdot \sum_{J(\text{нечётн})} (2J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right) = 3 \cdot 3e^{-2(\theta/T)} + 7e^{-12(\theta/T)} + \dots,$$

$$\text{где } \theta = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B} = 84,997.$$

Легко рассчитать, что при 300 К отношение равновесных концентраций пара- и ортоводорода очень близко к 1/3 и не изменяется при повышении температуры. При 77 К концентрации этих форм водорода сравниваются, при дальнейшем снижении температуры константа равновесия K_p быстро растёт. Температурная зависимость константы равновесия и содержания параводорода в равновесной смеси приведены в табл. 17.1 и на рис. 17.16.

Таблица 17.1

Температурная зависимость константы равновесия орто-пара конверсии водорода

T, K	K_p	T, K	K_p	T, K	K_p
20	544,8	45	4,853	90	0,7469
21	363,5	50	3,327	95	0,6701
22	251,6	55	2,443	100	0,6262
23	179,8	60	1,89	105	0,5829
24	132,2	65	1,521	110	0,5456
25	99,57	70	1,264	115	0,5152
30	32,07	75	1,077	120	0,4897
35	14,28	80	0,9377	130	0,4498
40	7,78	85	0,8307	270	0,3357

Гомогенный процесс орто-пара конверсии осуществляется очень медленно (триплет-синглетные переходы запрещены). Чтобы его ускорить, требуется привести водород H_2 в контакт с катализатором орто-пара конверсии, роль которого может играть активированный уголь или примесь парамагнитного вещества. Если же примеси отсутствуют, приготовленный газообразный параводород можно хранить в баллоне при комнатной температуре в течение длительного времени.

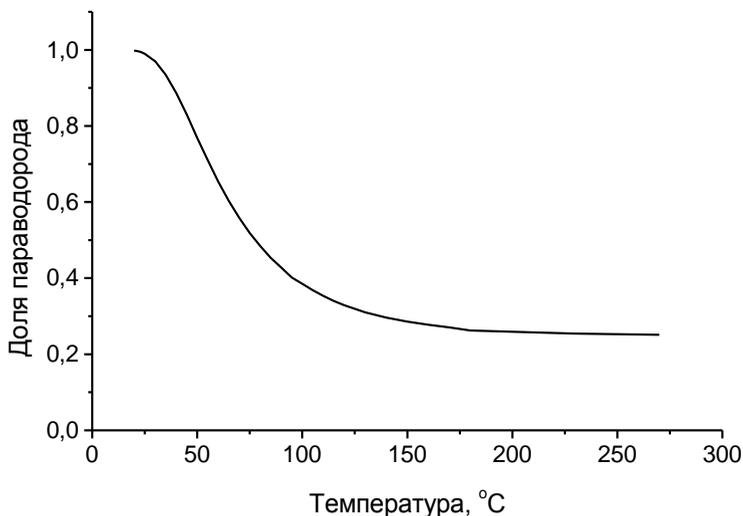


Рис. 17.16. Температурная зависимость доли параводорода в его равновесной смеси с ортоводородом

Для определения равновесного состава можно воспользоваться тем фактом, что параводород не регистрируется в ^1H ЯМР-спектре, поскольку обладает нулевым суммарным ядерным спином ($I = 0$). Таким образом, сигнал от газообразного водорода, наблюдаемый в ЯМР-спектре, целиком принадлежит ортоводороду, и интегральная интенсивность сигнала пропорциональна числу молекул ортоводорода в анализируемой смеси. Обозначим интегральную интенсивность сигнала ЯМР, отвечающего равновесному соотношению изомеров H_2 при комнатной температуре (75 % орто- H_2 и 25 % пара- H_2), как A_0 . Измерив интегральную интенсивность ЯМР-спектра водорода с другим изомерным составом (обозначим её как A), можно найти мольные доли x компонентов этой смеси:

$$x_{\text{орто}} = \frac{A}{A_0} \cdot 0,75; \quad x_{\text{пара}} = 1 - x_{\text{орто}} = 1 - \frac{A}{A_0} \cdot 0,75.$$

Для константы равновесия имеем выражение:

$$K_p = \frac{P_{\text{пара}}}{P_{\text{орто}}} = \frac{x_{\text{пара}}}{x_{\text{орто}}} = \frac{1 - A/A_0 \cdot 0,75}{A/A_0 \cdot 0,75}, \quad (17.34)$$

где P_i – парциальные давления, x_i – мольные доли изомеров водорода.

Исходя из температурной зависимости константы равновесия K_p можно вычислить термодинамические параметры орто-пара конверсии водорода

$$-\frac{\Delta_r H_T^\circ}{T} + \Delta_r S_T^\circ = R \ln K_p.$$

Целью лабораторной работы является экспериментальное определение константы равновесия, а также стандартной энтальпии и энтропии процесса орто-пара конверсии водорода.

Экспериментальная часть

Для выполнения работы необходимы:

- спектрометр ЯМР;
- установка для приготовления равновесной смеси орто- и пара-водорода;
- катализатор орто-пара конверсии FeOОН (около 1 г);
- сушильный шкаф для прокаливания катализатора;
- мыльно-плёночный измеритель скорости потока водорода («пенник»);
- генератор водорода или баллон с водородом.

Экспериментальная установка

В работе используется проточная установка, показанная на рис. 17.17. Газообразный водород через регулятор потока поступает из генератора водорода в реактор, где контактирует с FeOОН – катализатором орто-пара конверсии. Температура реактора T_p может быть задана в диапазоне от комнатной до -196°C и измеряется с помощью термпары, закреплённой на внешней стенке реактора. На выходе реактора установлена пористая перегородка, которая предотвращает попадание частиц катализатора из реактора в другие части проточной системы. Далее поток водорода направляется по капилляру в специальную проточную ампулу, помещённую в ЯМР-спектрометр, и затем выходит в атмосферу. Хотя водород, движущийся по капилляру от реактора до ЯМР-спектрометра, успевает нагреться до комнатной температуры, изомерный состав

анализируемого водорода соответствует равновесию, достигнутому при температуре реактора, поскольку скорость орто-пара конверсии H_2 вне реактора пренебрежимо мала.

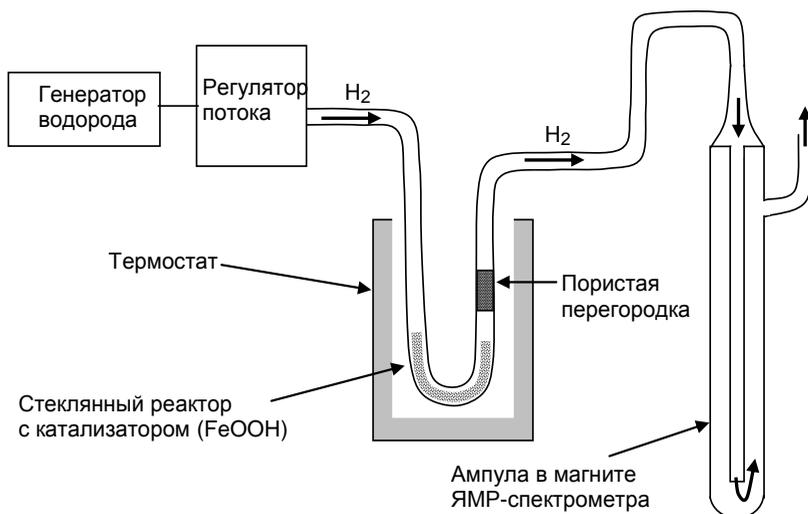


Рис. 17.17. Проточная установка для проведения орто-пара конверсии газообразного водорода

Порядок выполнения работы:

1. Перед началом работы осуществляют активацию катализатора орто-пара конверсии ($FeOOH$). Для этого прокалывают катализатор в сушильном шкафу при температуре $150\text{ }^{\circ}C$ в течение 30 мин.

2. Включают генератор водорода. После достижения рабочего давления 5 атм устанавливают с помощью регулятора поток водорода 60–80 мл/мин. Расход водорода измеряется с помощью «пенника». Продувают систему водородом в течение 10 минут, чтобы удалить воздух.

3. Не отключая поток H_2 , загружают в реактор 1 г прокалённого катализатора орто-пара конверсии ($FeOOH$).

4. Записывают подряд два-три ЯМР-спектра при комнатной температуре (число сканов – 8, задержка между сканами – 0,5 с). Определяют исходную интенсивность сигнала от газообразного водорода при комнатной температуре (A_0). Убеждаются, что

интенсивность этого сигнала в последовательно записанных спектрах совпадает.

5. Подсоединяют теплоизолированную ёмкость к стандартному шестнадцатилитровому дьюару с жидким азотом. Дьюар должен быть заполнен азотом примерно на 80 %.

6. Не отключая потока H_2 , помещают реактор в теплоизолированную ёмкость, продуваемую парами кипящего жидкого азота. С помощью регулятора устанавливают температуру реактора около -140°C (регулятор задаёт интенсивность кипения жидкого азота). Через 5 мин после стабилизации температуры записывают подряд три ЯМР-спектра. Определяют интенсивность сигнала A газообразного H_2 . Повторяют эксперимент при нескольких температурах в интервале от -140 до -180°C .

7. Не отключая поток H_2 , помещают реактор в дьюар с жидким азотом и проводят эксперимент при температуре кипения жидкого азота (-196°C).

8. Нагревают реактор до комнатной температуры и ещё раз проводят измерения при комнатной температуре. Интегральная интенсивность сигнала (A_0) должна совпасть с измеренной в пункте 4. Это свидетельствует о стабильной работе проточной установки в ходе всех проведённых экспериментов.

17. Рассчитывают значения константы равновесия K_p для всех опытов.

10. Строят линейную зависимость $R \cdot \ln K_p$ от $1000/T$. Определяют стандартную энтальпию и энтропию реакции $\Delta_r H_T^\circ$, $\Delta_r S_T^\circ$, а также величину стандартного отклонения $\sigma_{\Delta H}$ и $\sigma_{\Delta S}$.

Отчёт о работе должен содержать:

– сведения о температурах проведения реакции орто-пара конверсии;

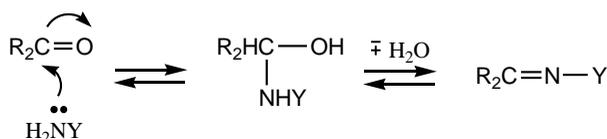
– первичные данные (интенсивность сигнала орто-водорода, наблюдаемого в ЯМР спектре при нескольких температурах) и рассчитанное значение константы K_p для всех опытов;

– график, по которому определяли стандартную энтальпию и энтропию реакции, и значения этих величин.

17.6.4. Работа Я-4. Изучение кинетики реакции салицилового альдегида с анилином методом ЯМР. Определение энергии активации

Известно, что устойчивые N-замещённые имины (основания Шиффа) могут быть синтезированы из ароматических аминов и карбонильных соединений [16–18]. Существует большое количество примеров применения данных соединений в биологии и аналитической химии: различные производные оснований Шиффа могут выступать в качестве ингибиторов роста раковых опухолей, регулятора роста растений, обладать противовирусным, противосудорожным, антибактериальным, противотуберкулезным действием. Изучение кинетических закономерностей образования оснований Шиффа и их гидролиза имеет большое значение, поскольку трансформации карбонильной и иминной групп являются неотъемлемой частью ряда биохимических процессов, происходящих в организме.

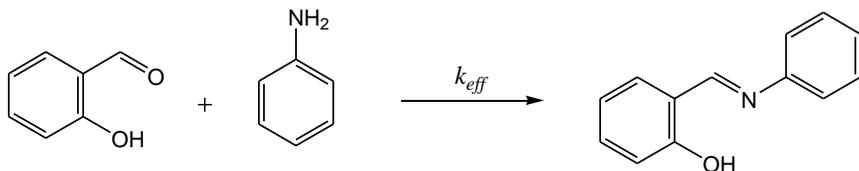
Реакция между ароматическими аминами и альдегидами (или кетонами) является типичным нуклеофильным присоединением по связи C=O с образованием на первой стадии неустойчивого 1,1-аминоспирта, который впоследствии подвергается дегидратации до имина.



Скорость реакции, а также то, какая из стадий будет являться лимитирующей, зависят от многих факторов: pH раствора, растворителя, природы заместителя Y при аминогруппе, наличия в системе катализатора [19–22]. Так, в ряде работ было показано, что оптимальные значения pH, при которых скорость реакции максимальна, находятся в диапазоне от 3 до 4. При низких значениях pH лимитирующей стадией является присоединение амина к карбонильному соединению, в то время как в нейтральной и щелочной среде наиболее медленно происходит дегидратация карбиноламина.

В данной работе изучаются кинетические закономерности образования основания Шиффа при взаимодействии салицилового альдегида с анилином в CCl_4 . В рассматриваемой системе методом

^1H ЯМР удаётся наблюдать только сигналы исходных реагентов и конечного продукта (имина), в то время как интермедиат (карбиноламин) не накапливается в достаточных для детектирования количествах и быстро подвергается дегидратации.



Целью работы является определение эффективной константы скорости реакции k_{eff} при разных температурах и энергии активации E_a .

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- ЯМР-спектрометр Bruker DPX-250 NMR или иной;
- регулируемые микропипетки на 20–200 и 100–1000 мкл;
- стандартные стеклянные ампулы ЯМР диаметром 5 мм;
- салициловый альдегид;
- анилин;
- четырёххлористый углерод.

Подготовка опыта

Приготовить стоковый раствор⁶ салицилового альдегида в CCl_4 для проведения четырёх экспериментов при температурах 30, 40, 50 и 60 °С. Для приготовления стокового раствора альдегида рекомендуется взять 50 мкл салицилового альдегида (0,48 ммоль) и 750 мкл CCl_4 . При проведении кинетических измерений объём рабочего раствора в ампуле ЯМР после добавления всех веществ будет составлять 0,6 мл, концентрация альдегида – 0,1 М, концентрация анилина – 1 М.

Пронумеровать 4 ампулы ЯМР, добавить в каждую 100 мкл стокового раствора салицилового альдегида и 445 мкл CCl_4 .

⁶ Стоковым раствором называют заранее приготовленный раствор, из которого отбирают необходимое количество вещества для проведения реакции.

Начало кинетических измерений

Установить температуру 30 °С, поместить образец 1 в датчик спектрометра, термостатировать несколько минут, после чего записать спектр ¹Н ЯМР и отнести линии в спектре.

Извлечь образец из датчика, добавить 55 мкл (0,6 ммоль) анилина, тщательно перемешать раствор в ампуле, включить секундомер для отсчёта времени протекания реакции.

Быстро поместить образец в датчик, начать накопление данных. Вначале необходимо записать 10–20 спектров с интервалом 60 с. Затем задержку между спектрами следует увеличить до 240 с и записать еще 10–20 спектров. При необходимости запись спектров можно продолжить до практически полного исчезновения сигналов салицилового альдегида, повторно увеличив промежуток времени между записью спектров.

Повторить измерения при температурах 40, 50 и 60 °С, используя образцы 2–4. Нужно выбирать более короткое время задержки между соседними спектрами по мере увеличения температуры, доводя его при 60 °С до 15 и 60 с на первом и втором участках кинетической кривой соответственно.

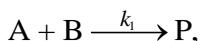
При каждой из четырёх температур определить интегральные интенсивности сигналов С(=О)Н протона салицилового альдегида и С(=N)Н протона основания Шиффа во всех спектрах, данные занести в таблицу.

<i>t</i> , с	<i>A_t</i>	<i>A₀</i>	<i>P_t</i>	<i>P₀</i>

Здесь *t* – время от начала реакции до записи спектра; *A_t* и *A₀* – интегральные интенсивности сигналов С(=О)Н протона альдегида в момент времени *t* и в начальный момент времени; *P_t* и *P₀* – интегральные интенсивности сигналов С(=N)Н протона основания Шиффа в момент времени *t* и в начальный момент времени соответственно.

Обработка результатов

Реакцию салицилового альдегида с анилином можно записать в виде



где А – салициловый альдегид, В – анилин, Р – основание Шиффа. Тогда по закону действующих масс для бимолекулярной реакции

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] = -k_{eff}[A], \text{ где } k_{eff} = k_1[B]. \quad (17.35)$$

Как сказано выше, порядок реакции по анилину может отличаться от первого, но в данном случае это не важно. Проинтегрировав выражение (17.35), получим зависимость концентрации салицилового альдегида от k_{eff} и t :

$$\ln \frac{A_0}{A_t} = k_{eff}t, \quad (17.36)$$

где $[A_t]$ – концентрация салицилового альдегида в момент времени t , $[A_0]$ – концентрация салицилового альдегида в начальный момент времени.

Считая, что ширина линий C(=O)H протона альдегида одинакова, можно заменить в выражении (17.36) концентрации на соответствующие интегральные интенсивности сигналов и построить зависимость $\ln(A_0/A_t)$ от t . Аппроксимировав полученные данные прямой, найти из тангенса угла наклона значение эффективной константы скорости k_{eff} . Определить k_{eff} для всех температур, при которых проводили реакцию.

При обработке данных рекомендуется вместо A_t и A_0 использовать нормированные величины $\frac{A_t}{A_t + P_t}$ и $\frac{A_0}{A_0 + P_0}$.

Используя уравнение Аррениуса, записанное в виде

$$\ln k_{eff} = \ln A - E_a/RT, \quad (17.37)$$

построить график в координатах $\ln k_{eff} - 1/T$, аппроксимировать полученную зависимость прямой и определить E_a из тангенса угла наклона.

Отчёт о работе должен содержать:

- сведения о начальной концентрации реагентов и температуре проведения реакции;

- первичные данные: время, интегральные интенсивности сигналов C(=O)H и C(=N)H протонов;

– графики зависимости логарифма концентрации салицилового альдегида от времени (ур. 17.36) при разных температурах, график в координатах $\ln k_{eff} - 1/T$;

– значения k_{eff} при разных температурах, E_a реакции с указанием погрешности измерений.

17.6.5. Работа Я-5. Изучение кинетики реакции салицилового альдегида с анилином методом ЯМР. Определение порядка реакции по анилину

Целью работы является определение эффективной константы скорости реакции салицилового альдегида с анилином k_{eff} при разных концентрациях анилина и нахождение порядка реакции по анилину. Порядок реакции по анилину может отличаться от первого, поскольку амин в данном случае является одновременно и реагентом, и катализатором.

Экспериментальная часть

В данной работе используется то же оборудование и те же материалы, что и в работе Я-4.

Подготовка опыта

Приготовить стоковый раствор салицилового альдегида в CCl_4 для проведения пяти экспериментов при различных концентрациях анилина. Для приготовления стокового раствора альдегида рекомендуется взять 50 мкл салицилового альдегида (0,48 ммоль) и 750 мкл CCl_4 . При проведении кинетических измерений объём рабочего раствора в ампуле ЯМР после добавления всех веществ будет составлять 0,6 мл, а концентрация $[Salald] = 0,1$ М.

Пронумеровать ампулы ЯМР, добавить в каждую 100 мкл стокового раствора салицилового альдегида и необходимый объём CCl_4 . Анилин добавляется позднее.

№ образца	1	2	3	4	5
$[PhNH_2]$, М	2,5	2,0	1,7	1,2	0,7
$V_{\text{сток. р-ра}}$, мкл	100	100	100	100	100
V_{CCl_4} , мкл	363	390	407	434	461
V_{PhNH_2} , мкл	137	110	93	66	38

Начало кинетических измерений

Установить температуру 50 °С, поместить образец 1 в датчик спектрометра, термостатировать несколько минут, после чего записать спектр ^1H ЯМР, отнести линии в спектре.

Извлечь образец из датчика, добавить необходимое количество анилина, тщательно перемешать раствор в ампуле, считать данный момент началом реакции, начать отсчёт времени.

Быстро поместить образец в датчик, начать накопление данных, установив необходимую задержку между спектрами и количество спектров.

Повторить измерения с образцами 2–5 при других концентрациях анилина.

Определить интегральные интенсивности сигналов $\text{C}(=\text{O})\text{H}$ протона салицилового альдегида и $\text{C}(=\text{N})\text{H}$ протона основания Шиффа в каждом спектре, данные занести в таблицу.

t, c	A_t	A_0	P_t	P_0

Здесь t – время от начала реакции до записи спектра; A_t и A_0 – интегральные интенсивности сигналов $\text{C}(=\text{O})\text{H}$ протона альдегида в момент времени t и в начальный момент времени; P_t и P_0 – интегральные интенсивности сигналов $\text{C}(=\text{N})\text{H}$ протона основания Шиффа в момент времени t и в начальный момент времени соответственно.

Обработка результатов

Построить зависимость $\ln A_0/A_t$ от t . Аппроксимировав полученные данные прямой, найти из тангенса угла наклона значение эффективной константы скорости k_{eff} . Определить k_{eff} для всех концентраций анилина, при которых проводили реакцию.

При обработке данных рекомендуется вместо A_t и A_0 использовать нормированные величины $\frac{A_t}{A_t + P_t}$ и $\frac{A_0}{A_0 + P_0}$.

Поскольку $W = k_1[\text{Salald}][\text{PhNH}_2]^n = k_{\text{eff}}[\text{Salald}]$ и соответственно $k_{\text{eff}} = k_1[\text{PhNH}_2]^n$, прологарифмировав выражение для эффективной константы скорости реакции, получим:

$$\ln k_{\text{eff}} = \ln k_1 + n \ln [\text{PhNH}_2]. \quad (17.38)$$

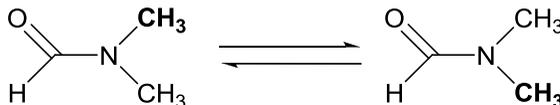
Воспользовавшись уравнением (17.38), построить график в координатах $\ln k_{eff} - \ln[\text{PhNH}_2]$, аппроксимировать полученную зависимость прямой и определить порядок реакции по анилину из тангенса угла наклона.

Отчёт о работе должен содержать:

- сведения о начальной концентрации реагентов и температуре проведения реакции;
- первичные данные: время, интегральные интенсивности сигналов C(=O)H и C(=N)H протонов;
- графики зависимости логарифма концентрации салицилового альдегида от времени (ур. 17.36) при разных начальных концентрациях анилина, график в координатах $\ln k_{eff} - \ln[\text{PhNH}_2]$;
- значения k_{eff} при разных начальных концентрациях анилина, порядок реакции по анилину с указанием погрешности измерений.

17.6.6. Работа Я-6. Применение спектроскопии ЯМР для исследования динамических процессов

Известно, что молекулы органических соединений могут существовать в виде нескольких конформеров, если в них происходит изменение относительной ориентации атомов или групп атомов. Наиболее часто в конформационном анализе рассматривается вращение фрагментов молекулы вокруг соединяющей их химической связи. Характерным примером является вращение двух метильных групп вокруг связи C–N в N,N-диметилформамиде (ДМФА):



При комнатной температуре в спектре ¹H ЯМР ДМФА наблюдаются два сигнала от неэквивалентных метильных групп (рис. 17.18).

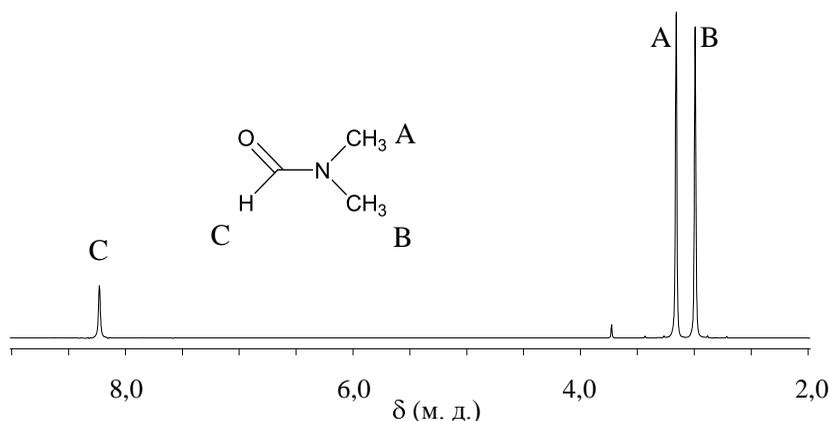


Рис. 17.18. ^1H ЯМР-спектр N,N-диметилформамида при комнатной температуре

Наличие двух сигналов связано с тем, что внутримолекулярный обмен положениями между метильными группами А и В происходит с низкой частотой и время пребывания метильных групп в цис- и транс-положениях по отношению к карбонильной группе достаточно велико в шкале времени ЯМР. Поскольку протоны этих групп находятся в различном химическом окружении, то в спектре ^1H ЯМР присутствуют два сигнала с разными значениями химического сдвига.

Из литературы известно, что энергия активации внутреннего вращения в молекуле ДМФА составляет несколько десятков кДж/моль. Тот факт, что вращение вокруг связи С–N заторможено, можно объяснить в рамках теории резонанса, представив молекулу ДМФА в виде двух канонических структур (рис. 17.19). Как видно на рисунке, связь С–N является частично двойной.

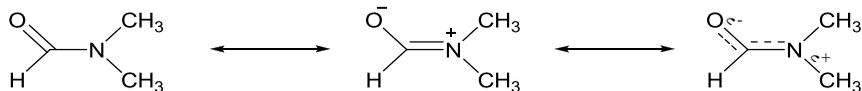


Рис. 17.19. Резонансные структуры N,N-диметилформамида

При внутреннем вращении вокруг связи С–N метильные группы обмениваются местами. В результате изменяются химические

сдвиги соответствующих им линий в спектре ЯМР. При 20 °С, когда этот обмен происходит очень медленно, в спектре наблюдаются два отдельных узких сигнала от неэквивалентных метильных групп. При увеличении температуры обмен ускоряется, сигналы уширяются, сливаются, и при 150 °С (быстрый обмен) наблюдается только один сигнал удвоенной интенсивности.

Варьируя температуру и анализируя наблюдаемые изменения формы и положения сигналов в спектре ^1H ЯМР ДМФА, можно определить кинетические параметры заторможенного вращения метильных групп: предэкспоненциальный множитель, энергию активации и др. Подобный метод исследования называют *динамическим ядерным магнитным резонансом* (ДЯМР).

Методом ДЯМР можно изучать и другие химические процессы и превращения:

- конформационные переходы в циклических системах;
- цис-транс-изомеризацию;
- вырожденные и невырожденные внутримолекулярные перегруппировки;
- меж- и внутримолекулярные реакции обмена (протонный обмен, обменные реакции с участием металлоорганических групп);
- перегруппировки координационных полиэдров и лигандный обмен.

Метод ДЯМР весьма эффективен для исследования скоростей тех динамических процессов, константы скорости которых лежат в диапазоне 10^5 – 10^{-5} с $^{-1}$. Для более быстрых или более медленных процессов в спектрах ЯМР не будет наблюдаться изменение формы линий в зависимости от температуры, поэтому не удастся извлечь никакой информации о константах скорости и механизмах подобных превращений.

Анализ формы линий в спектрах ЯМР и определение кинетических параметров обменных процессов

Анализ формы линии

В случае, когда две группы химически эквивалентных ядер участвуют во внутримолекулярном обмене, вид спектра ЯМР зависит от разности резонансных частот отвечающих им сигналов

$\Delta\nu = (\nu_A - \nu_B)$ и константы скорости обмена k . Обычно $\Delta\nu$ составляет несколько десятков герц. Влияние вращения метильных групп ДМФА на ширину линий и значение резонансных частот в спектре ^1H ЯМР изображено на рис. 17.20. При низкой температуре обмен происходит медленно ($k \ll \Delta\nu$), поэтому спектр представляет собой два узких синглета с частотами ν_A и ν_B (рис. 17.20 А). При высокой температуре обмен протекает очень быстро ($k \gg \Delta\nu$) и в спектре ЯМР наблюдается один узкий сигнал удвоенной интенсивности (рис. 17.20 Д). В промежуточном случае спектр представляет собой две обменно-уширенные линии (рис. 17.20 Б).

В отсутствие обмена ширина линии в спектре ЯМР определяется временами спин-спиновой (T_2) и спин-решёточной (T_1) релаксации. В спектре ЯМР ДМФА имеется дополнительный вклад в ширину линий, обусловленный обменом метильных групп. Оценить вклад обменного процесса в уширение линий можно, воспользовавшись принципом неопределённости Гейзенберга.

Согласно этому принципу, неопределённость энергии ΔE некоторого состояния системы и время жизни этого состояния Δt связаны соотношением:

$$\Delta E \cdot \Delta t = \hbar \quad (17.39)$$

В соответствии с этим частота, соответствующая резонансу, т. е. положение линии в спектре ЯМР, также характеризуется неопределённостью:

$$\Delta E = h \cdot \Delta\nu. \quad (17.40)$$

Неопределённость положения линии $\Delta\nu$ с практической точки зрения означает её уширение при регистрации спектра. Из соотношений (17.39) и (17.40) следует, что ширина линии на полувысоте $\Delta\nu_{1/2}$, примерно равная $\Delta\nu$, обратно пропорциональна времени жизни состояния:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\hbar}{h \cdot \Delta t} = \frac{1}{2\pi \cdot \Delta t} \quad (17.41)$$

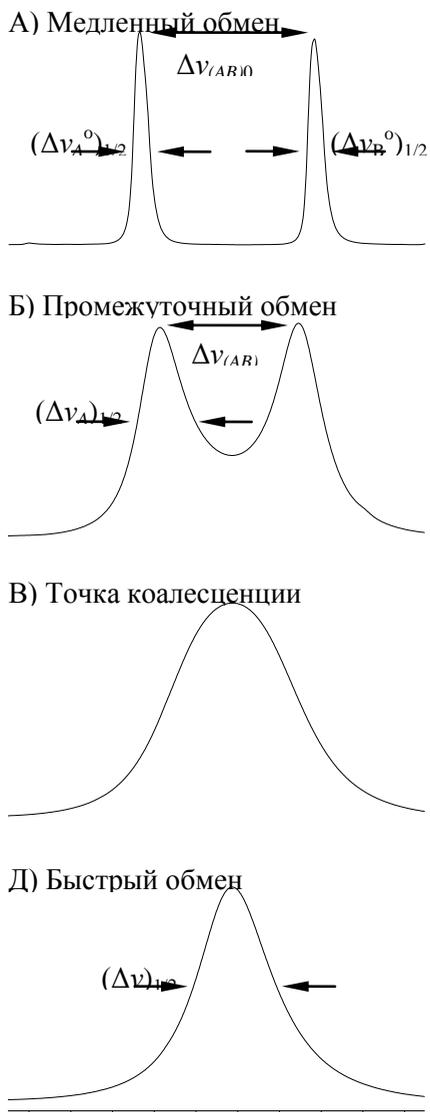


Рис. 17.20. Влияние обмена химически эквивалентных ядер на форму линий в спектре ^1H ЯМР N,N-диметилформамида

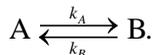
Точная зависимость ширины линии от скорости обмена может быть получена путём решения уравнений Блоха, описывающих поведение макроскопической намагниченности образца в магнитном поле. При обмене химически эквивалентных групп между двумя положениями выражение для формы линии может быть представлено в следующем виде:

$$g(\nu) = \frac{K\tau(\nu_A - \nu_B)^2}{\left(\frac{1}{2}(\nu_A - \nu_B) - \nu\right)^2 + 4\pi^2\tau^2(\nu_A - \nu)^2(\nu_B - \nu)^2}, \quad (17.42)$$

где $g(\nu)$ – интенсивность сигнала на частоте ν , K – нормировочная константа, ν_A и ν_B – положение линий в спектре ЯМР, k – константа скорости обмена, $\tau = k^{-1}$. Следует отметить, что уравнение (17.42) применимо в случае, когда уширение линий происходит только за счёт обмена между двумя группами атомов и не вызвано другими причинами. Параметры τ , ν_A , ν_B зависят от температуры и могут быть определены путём аппроксимации экспериментальных данных функцией $g(\nu)$. Это один из возможных способов нахождения константы скорости обмена.

Оценка константы скорости заторможенного вращения

Заторможенное вращение метильных групп в ДМФА может быть представлено как обратимая химическая реакция



Очевидно, что в данном случае константы скорости прямой и обратной реакции одинаковы: $k_A = k_B = k$.

Для определения величины константы скорости k при разных температурах можно использовать приближённые методы. Они хотя и дают менее точные результаты, чем аппроксимация экспериментальных данных уравнением (17.42), однако позволяют провести быструю оценку кинетических параметров.

Медленный обмен. В условиях медленного обмена, когда $\tau \gg \nu_A - \nu_B^{-1}$, уравнение (17.42) при описании контура одной из линий А или В можно привести к виду:

$$g(\nu) = \frac{KT_{2A}^*}{1 + 4\pi^2(T_{2A}^*)^2(\nu_A - \nu)^2}, \quad (17.43)$$

где T_{2A}^* – время спин-спиновой релаксации. Ширина линии при медленном обмене $(\Delta\nu_A)_{1/2}$ определяется как:

$$(\Delta\nu_A)_{1/2} = \frac{1}{\pi T_{2A}^*} + \frac{1}{\pi \cdot \tau}. \quad (17.44)$$

Выражение для константы скорости k выглядит следующим образом

$$k = 1/\tau = \pi[(\Delta\nu_A)_{1/2} - (\Delta\nu_A^0)_{1/2}]. \quad (17.45)$$

Здесь величина

$$(\Delta\nu_A^0)_{1/2} = \frac{1}{\pi T_{2A}^*} \quad (17.46)$$

представляет собой ширину линии в отсутствие обмена.

Промежуточный обмен. В условиях промежуточного обмена $\tau \approx \nu_A - \nu_B^{-1}$. Ширина линии $(\Delta\nu_A)_{1/2}$, отвечающей состоянию А, продолжает увеличиваться по мере уменьшения времени жизни τ этого состояния:

При промежуточном обмене константу скорости также можно определить, зная разницу резонансных частот двух линий в спектре ЯМР (уравнение (17.47)). Данный способ применим в достаточно узком диапазоне температур: от момента, когда сигналы в спектре начинают перекрываться, до их слияния (коалесценции).

$$k = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \Delta\nu_{(AB)0}^2 - \Delta\nu_{(AB)}^2 \quad 1/2. \quad (17.47)$$

Здесь $\Delta\nu_{(AB)0} = (\nu_A - \nu_B)$ – разность резонансных частот сигналов в условиях отсутствия обмена или медленного обмена при низкой температуре, $\Delta\nu_{(AB)} = (\nu_A - \nu_B)$ – разность резонансных частот сигналов в условиях промежуточного обмена при повышенной температуре.

Точка коалесценции. При повышении температуры наступает момент, когда два сигнала сливаются в один обменно-уширенный пик – достигается точка коалесценции. В этой точке константу скорости обмена можно оценить по формуле:

$$k = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \Delta\nu_{(AB)0}. \quad (17.48)$$

Быстрый обмен. При температуре выше точки коалесценции в спектре ЯМР наблюдается один сигнал удвоенной интенсивности. Поскольку в условиях быстрого обмена $\tau \ll \nu_A - \nu_B^{-1}$, уравнение (17.42) принимает следующий вид:

$$g(\nu) = \frac{KT_2^*}{1 + 4\pi^2(T_2^*)^2(\nu_A + \nu_B - 2\nu)^2}. \quad (17.49)$$

Было введено обозначение: $\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_{2A}^*} + \frac{1}{T_{2B}^*} \right)$.

Константу скорости в условиях быстрого обмена можно оценить, измеряя ширину линии (см. рис. 17.20):

$$k = \frac{\pi \cdot \Delta \nu_{(AB)0}^2}{2} \frac{1}{[(\Delta \nu)_{1/2} - (\Delta \nu_A^0)_{1/2}]}. \quad (17.50)$$

Следует ещё раз отметить, что уравнения (17.43)–(17.50) получены с учётом большого количества приближений и могут быть использованы только для оценки значения константы скорости обмена между двумя положениями с равной заселённостью.

Зависимость константы скорости вращения метильных групп ДМФА от температуры позволяет найти энергию активации данного процесса. Для обработки экспериментальных данных удобно использовать уравнение Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT. \quad (17.51)$$

17.6.6.3. Определение кинетических параметров заторможенного вращения метильных групп в N,N-диметилформамиде методом динамического ЯМР

Амиды являются простейшими модельными соединениями, содержащими пептидную связь. Изучение конформационной динамики пептидных связей, в свою очередь, является неотъемлемой частью определения структуры белковых молекул. Важность информации о структуре белков сложно переоценить, поскольку именно белки выполняют в живой клетке основные функции: катализ, регуляцию биохимических реакций, защиту от чужеродных белков, транспорт молекул через клеточные мембраны, «чтение/запись» генетической информации и др.

Наиболее часто используемыми методами для установления строения полипептидов являются рентгеноструктурный анализ и спектроскопия ядерного магнитного резонанса. В данной работе при помощи спектроскопии ^1H ЯМР изучается конформационная динамика наиболее простой модельной системы – заторможенное вращение метильных групп в N,N-диметилформамиде.

Целью работы является определение констант скорости, энергии активации, а также энтальпии и энтропии активации заторможенно-го вращения метильных групп в N,N-диметилформамиде.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- спектрометр Bruker DPX-250 NMR или иной;
- автоматическая регулируемая микропипетка на 0,1–1 мл;
- стандартная ампула ЯМР диаметром 5 мм;
- N,N-диметилформамид.

Порядок выполнения работы

1. Поместить в чистую, сухую ампулу 0,5 мл N,N-диметилформамида. Образец дегазировать, ампулу плотно закрыть пробкой.
2. Записать спектр ЯМР диметилформамида при комнатной температуре, отнести линии в спектре.
3. Увеличить температуру в датчике до 90 °С, записать спектры ^1H ЯМР диметилформамида в диапазоне 90–120 °С, увеличивая температуру с шагом в 5–10 °С (температура кипения диметилформамида равна 153 °С).
4. Определить резонансные частоты сигналов метильных групп и ширину линий во всех спектрах, данные занести в таблицу:

$T, ^\circ\text{C}$	ν_A	ν_B	$\nu_A - \nu_B$	$(\Delta \nu_A)_{1/2}$	$(\Delta \nu_B)_{1/2}$

Обработка экспериментальных данных

При определении констант скорости будем считать, что при температуре 20 °С метильные группы ДМФА практически не участвуют в обмене. Результаты эксперимента в выбранном интервале температур 90–120 °С рекомендуется обрабатывать, полагая, что реализуется случай медленного обмена. Константы скорости k можно вычислить, воспользовавшись уравнением (17.45)

либо аппроксимировав сигналы метильных групп в спектре ^1H ЯМР уравнением (17.42).

Для определения энергии активации E_a и предэкспоненциально-го множителя k_0 нужно построить график в координатах $\ln(k) - (1000/T)$, согласно уравнению (17.51).

Отчёт о работе должен содержать:

– таблицу с первичными данными (температура, ширина линий, разность резонансных частот сигналов метильных групп). Необходимо указать способ определения ширины линий в условиях промежуточного обмена, когда сигналы накладываются друг на друга;

– процесс и результаты обработки экспериментальных данных с указанием погрешности измерений: значения констант скорости k , уравнение, которое использовалось для определения константы скорости;

– график в координатах $\ln(k) - (1000/T)$;

– вычисленные значения кинетических параметров: E_a и k_0 с указанием погрешности измерения.

Контрольные вопросы

1. Понятие о ядерном магнитном резонансе.
2. Блок-схема спектрометра ЯМР.
3. Времена спин-решёточной и спин-спиновой релаксации.
4. Химический сдвиг и его измерение.
5. Спин-спиновые взаимодействия.
6. Уравнения Блоха.
7. Обменные процессы.
8. Методика записи и расшифровка спектров ^1H ЯМР.
9. Чем определяется скорость, с которой можно накапливать спады свободной индукции?
10. Чем определяется ширина линии в спектрах ^1H ЯМР?
11. Почему для записи прецизионных спектров ЯМР высокого разрешения необходимо удалять кислород из исследуемого раствора?
12. Почему ширина линий в спектрах ЯМР твёрдого тела на порядок больше, чем ширина линий в растворе?

13. Почему сигнал ОН-группы енольной формы ацетилацетона шире сигналов СН- и СН₃-групп (работа Я-1)?

14. Поясните, какой случай обмена (медленный, быстрый или промежуточный) имеет место при определении методом ЯМР:

– термодинамических параметров изомеризации ацетилацетона (работа Я-1),

– константы устойчивости лабильного комплекса хлороформа с три)ацетилацетонатом хрома(III) (работа Я-2),

– энергии активации заторможенного вращения метильных групп в диметилформамиде (работа Я-6).

15. В чем состоит отличие ортоводорода от параводорода? Почему сжижение обычного водорода, без предварительной орто-пара конверсии приводит к значительным потерям при хранении жидкого продукта за счёт испарения (работа Я-3)?

16. Почему сигнал ОН-группы салицилового альдегида исчезает сразу после добавления анилина (работа Я-4)?

Библиографический список

1. *Воронов В. К., Сагдеев Р. З.* Основы магнитного резонанса. Иркутск: Вост.-Сиб. изд-во, 1995.

2. *Дероум Э.* Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992.

3. *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.

4. *Маров И. Н., Костромина Н. А.* ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М.: Наука, 1979.

5. *Резвухин А. И.* Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Новосибирск: НГУ, 1979.

6. *Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т.* Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977.

7. *Фаррар Т., Беккер Э.* Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973.

8. *Atkins P., de Paula J.* Molecular Spectroscopy 3: Magnetic Resonance. In: Physical Chemistry. Oxford University Press, Oxford, 2006.

9. *Harris R. K.* Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. A Physicochemical View. Pitman. L., 1983.
10. *Hesse M., Meier H., Zeeh B.* Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. Thieme, Stuttgart, 2008.
11. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. Рис. 41.
12. *Фаркаш Л.* Пара- и ортоводород // Успехи физ. наук. 1935. Т. 15. Вып. 3. С. 347.
13. *Kovtunov K. V., Zhivonitko V. V., Skovpin I. V., Barskiy D. A., Koptuyug I. V.* Parahydrogen-induced polarization in heterogeneous catalytic processes // Topics in Current Chemistry. 2013. V. 338. P. 123–180.
14. *Ельяшевич М. А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. Изд. 2-е. М.: Эдиториал УРСС, 2001. С. 567–568.
15. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Краткий курс теоретической физики. Книга 2. Квантовая механика. М.: Наука, 1972.
16. *Робертс Дж., Касерио М.* Основы органической химии. М.: Мир, 1978. Т. 1. С. 488–491.
17. *Кери Ф., Сандберг Р.* Углублённый курс органической химии. М.: Химия, 1981. Т. 1. С. 295–297.
18. *Березин Б. Д.* Курс современной органической химии. М.: Высш. шк., 1999. С. 218–219.
19. *Cordes E. H., Jencks W. P.* On the Mechanism of Schiff Base Formation and Hydrolysis // J. Am. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 5. P. 832–837.
20. *Sayer J. M., Peskin M., Jencks W. P.* Imine-Forming Elimination Reactions. I. General Base and Acid Catalysis and Influence of the Nitrogen Substituent on Rates and Equilibria for Carbinolamine Dehydration // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 13. P. 4277–4287.
21. *Zamaraev K. I., Nekipelov V. M., Talsi E. P.* Concerted mechanisms of acid-base catalysis in coordination sphere of metal complexes // Catal. Lett. 1990. V. 5. P. 127–142.
22. *Magar B. K., Kirdant A. S., Shelke V. A., Shankarwar S. G., Chondhekar T. K.* Kinetic study of N-Salicylidene-aniline Spectrophotomerically // J. Chem. Pharm. Res. 2011. V. 3. P. 116–123.

18. СПИСОК УЧЕБНЫХ ПОСОБИЙ

Рекомендуемая литература

Практикум по физической химии. Термодинамика / Под ред. Е. П. Агеева, В. В. Лунина. М.: изд. центр «Академия», 2010. 224 с.

Практикум по физической химии. Кинетика и катализ. Электрохимия / Под ред. В. В. Лунина, Е. П. Агеева. М.: изд. центр "Академия", 2012. 304 с.

Практикум по физической химии. Физические методы исследования / Под ред. М. Я. Мельникова, Е. П. Агеева, В. В. Лунина. М.: изд. центр "Академия", 2014. 526 с.

Практические работы по физической химии / Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. СПб.: изд-во «Профессия», 2002. 384 с.

Бажин Н. М., Иванченко В. А., Пармон В. Н. Термодинамика для химиков. 2-е изд. М.: Колосс, 2004.

Березин И. В., Клёсов А. А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. М.: Изд-во МГУ, 1976.

Гаммет Л. Основы физической органической химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1972.

Замараев К. И. Химическая кинетика. Курс лекций: Учеб. пособие. Новосибирск: НГУ, 2004. Ч. 1–3.

Еремин Е. Н. Основы химической кинетики. 2-е изд. М.: Высш. шк., 1976.

Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. 3-е изд. М.: Химия, 1975.

Кудряшева Н. С., Бондарева Л. Г. Физическая химия: учебник для бакалавров. М.: Издательство Юрайт, 2014.

Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.

Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Изд-во «Бином. Лаборатория знаний», 2013.

Салем Р. Р. Физическая химия. Термодинамика. М.: Физматлит, 2004.

Уманский С. Я. Теория элементарных химических реакций. Долгопрудный: Издат. дом «Интеллект», 2009.

Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики, 4-е изд. М.: Высш. шк., 1984.

Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. СПб.: Иван Федоров, 2003.

Учебные видеофильмы

1. *Рогов В. А., Дубовицкая В. П.* Равновесие жидкость – пар в одноконпонентной системе. (Лабораторная работа Ф-1. 7 мин.). Новосибирск: НГУ, 2013.

2. *Рогов В. А., Резепова Д. О., Дубовицкая В. П.* Равновесие жидкость – пар в бинарных системах. (Лабораторная работа Ф-2. 7 мин.). Новосибирск: НГУ, 2013.

3. *Рогов В. А., Грекова А. Д., Арзуманов С. С., Усатенко Д. О., Столярова Е. А.* Фазовая диаграмма системы $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$. (Лабораторная работа Ф-3. 16 мин). Новосибирск: НГУ, 2013.

4. *Рогов В. А.* Каталитическая установка с проточным реактором. (Лабораторная работа ГХ-1 и К-21, 20 мин.). Новосибирск: НГУ, 2008.

5. *Пархомчук Е. В., Козлов Д. В., Рогов В. А.* Спектрофотометр Cary-50 в практикуме по химической термодинамике. (Лабораторные работы С-1, С-2 и С-3. 6 мин.). Новосибирск: НГУ, 2009.

6. *Пархомчук Е. В., Козлов Д. В., Рогов В. А.* Спектрофотометр UV-mini-1240 Shimadzu в практикуме по химической термодинамике. (Лабораторные работы С-1, С-2 и С-3. 5 мин.). Новосибирск: НГУ, 2009.

7. *Лукина М. В., Епанчинцева А. В., Степанов А. Г., Рогов В. А.* Определение константы диссоциации бромтимолового синего. Спектрофотометр Agilent HP 8354. (Лабораторная работа С-3. 12 мин.). Новосибирск: НГУ, 2008.

8. *Ложкина Н. В., Рогов В. А.* Кондуктометрическое титрование. (Лабораторная работа Кн-1. 7 мин.). Новосибирск: НГУ, 2012.

9. *Ложкина Н. В., Рогов В. А.* Определение pK_a уксусной кислоты кондуктометрическим методом. (Лабораторная работа Кн-2. 9 мин.). Новосибирск: НГУ, 2012.

10. *Давлетгильдеева А. Т., Зверева Д. П., Рогов В. А.* Потенциометрическое определение коэффициентов активности соляной кислоты. (Лабораторная работа П-1. 6 мин.). Новосибирск: НГУ, 2014.

11. *Шлотгауэр А. А., Соломина С. А., Рогов В. А.* Определение константы диссоциации слабой кислоты потенциометрическим методом. (Лабораторная работа П-2. 8 мин.). Новосибирск: НГУ, 2008.

12. *Грекова А. Д., Ложкина Н. В., Рогов В. А.* Выполнение лабораторных работ по теме: Адсорбция. (9 мин.) Новосибирск: НГУ, 2013.

13. *Грекова А. Д., Рогов В. А., Ложкина Н. В.* Изучение адсорбции паров воды на твёрдом адсорбенте. (Лабораторная работа А-2. 9 мин.). Новосибирск: НГУ, 2013.

14. *Грекова А. Д., Рогов В. А.* Изучение адсорбции паров воды на твёрдом адсорбенте. (Лабораторная работа А-3. 8 мин.). Новосибирск: НГУ, 2013.

15. *Шаверина А. В., Захаров Б. А.* Определение теплоты адсорбции хроматографическим методом. (Лабораторная работа А-4. 5 мин.). Новосибирск: НГУ, 2008.

16. *Рогов В. А., Ложкина Н. В., Озерова А. М.* Сольволиз трет-бутилхлорида. (Лабораторная работа К-3. 10 мин.). Новосибирск: НГУ, 2012.

17. *Ложкина Н. В., Рогов В. А., Шлотгауэр А. А.* Омыление этилацетата. (Лабораторная работа К-4. 14 мин.). Новосибирск: НГУ, 2012.

18. *Рогов В. А., Дубовицкая В. П.* Этаноллиз пикрилхлорида. (Лабораторная работа К-5. 7 мин.). Новосибирск: НГУ, 2011.

19. *Кириллова Л. Н., Шумилова Т. А., Рогов В. А.* Изучение кинетики реакции йодирования ацетона. Спектрофотометр Agilent. (Лабораторные работы К-7, К-8. 12 мин.). Новосибирск: НГУ, 2012.

20. *Рогов В. А., Кириллова Л. Н.,* Изучение кинетики реакции йодирования ацетона. Спектрофотометр Cary-50. (Лабораторные работы К-7, К-8. 9 мин.). Новосибирск: НГУ, 2012.

21. *Дубовицкая В. П., Рогов В. А.* Взаимодействия персульфат-ионов с йодид-ионами. (Лабораторная работа К-9. 5 мин.). Новосибирск: НГУ, 2011.
22. *Кириллова Л. Н., Нагорникова С. И., Хомиченко Н. Н., Рогов В. А.* Щелочной гидролиз паранитроацетанилида. (Лабораторная работа К-10. 10 мин.). Новосибирск: НГУ, 2013.
23. *Дубовицкая В. П., Рогов В. А.* Влияние ионной силы раствора на кинетику реакции взаимодействия персульфат-ионов с йодид-ионами. (Лабораторная работа К-12. 7 мин.). Новосибирск: НГУ, 2011.
24. *Рогов В. А., Резепова Д. О., Кириллова Л. Н.* Кинетика реакции азосочетания и измерение величины кинетического изотопного эффекта. (Лабораторная работа К-14. 15 мин.). Новосибирск: НГУ, 2013.
25. *Рогов В. А., Кириллова Л. Н., Харламова В. Ю., Хохлова М. О.* Окисления NO кислородом в газовой фазе. (Лабораторная работа К-15. 12 мин.). Новосибирск: НГУ, 2012.
26. *Лузгин М. В., Кириллова Л. Н., Алексеева А. Н., Рогов В. А.* Автокаталитическая реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом калия. (Лабораторная работа К-16. 18 мин.). Новосибирск: НГУ, 2012.
27. *Апарцин Е. К., Сухих Т. С., Сапченко С. А., Скобелев И. Ю., Харитонов М. О., Лузгин М. В., Лысова А. А.* Реакция Белоусова – Жаботинского. (Лабораторная работа К-17. 19 мин.). Новосибирск: НГУ, 2008.
28. *Дубовицкая В. П., Рогов В. А.* Гомогенный катализ диспропорционирования H_2O_2 аква-ионами Fe^{2+} . (Лабораторная работа К-18. 6 мин.). Новосибирск: НГУ, 2011.
29. *Усатенко Д. О., Столярова Е. А., Пархомчук Е. В., Козлов Д. В., Коваленко Г. А.* Определение кинетических параметров ферментативного окисления глюкозы кислородом под действием глюкозооксидазы. (Лабораторные работы К-19, К-20. 10 мин.). Новосибирск: НГУ, 2014.
30. *Антонов А. А., Степанов А. Г., Талзи Е. П.* Выполнение лабораторных работ по теме: Спектроскопия ЯМР в практикуме по химической кинетике. (Лабораторные работы Я-4–Я-6. 72 мин.). Новосибирск: НГУ, 2013.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ЧАСТЬ 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА	5
Основные понятия и соотношения химической термодинамики	5
1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ	12
1.1. Фазовые равновесия в однокомпонентной системе.....	12
1.2. Равновесие пар – жидкость в двухкомпонентной системе..	14
1.3. Равновесие твёрдое тело – жидкость в двухкомпонентной системе. Уравнение Шредера.....	19
1.4. Лабораторные работы	26
1.4.1. Работа Ф-1. Определение зависимости давления насыщенного пара от температуры и расчёт теплоты испарения жидкости	26
1.4.2. Работа Ф-2. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентной системе	30
1.4.3. Работа Ф-3. Построение фазовой диаграммы системы $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$	34
Контрольные вопросы	40
Библиографический список	41
Приложение 1.1	41
2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	42
2.1. Газовая хроматография	42
2.2. Каталитическое дегидрирование спиртов	44
2.3. Лабораторная работа ГХ-1. Определение константы равновесия реакции дегидрирования изопропанола	46
Контрольные вопросы	52
Библиографический список	53
3. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. КАЛОРИМЕТРИЯ.....	53
3.1. Калориметрия и термический анализ	53

3.2. Калориметрия теплового потока.....	55
3.3. Измерение тепловых эффектов реакции углекислотной конверсии метана (УКМ).....	57
3.4. Лабораторные работы	59
3.4.1. Работа Кл-1А. Определение энтальпии реакции УКМ	62
3.4.2. Работа Кл-1Б. Определение энергии связи кислорода катализатора реакции УКМ в стационарном состоянии	64
3.4.3. Работа Кл-1В. Определение энергии связи кислорода катализатора при его восстановлении	66
Контрольные вопросы	67
Библиографический список	68
4. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	69
4.1. Оптическая спектроскопия.....	69
4.2. Анализ кислотно-основных равновесий в растворах.....	76
4.3. Лабораторные работы	79
4.3.1. Работа С-3. Определение константы диссоциации бромтимолового синего79
4.3.1. Работа С-4. Определение термодинамических параметров реакции бис-ацетилацетоната меди(II) с пиридином83
Контрольные вопросы	88
Приложение 4.1	89
5. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КОНДУКТОМЕТРИЯ	90
5.1. Кондуктометрия	90
5.2. Измерение электропроводности растворов электролитов	94
5.3. Лабораторные работы	100
5.3.1. Работа Кн-1. Кондуктометрическое титрование	100
5.3.2. Работа Кн-2. Определение константы диссоциации уксусной кислоты	106
Контрольные вопросы	109
Приложение 5.1	111
6. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ	112
6.1. Потенциометрия	112

6.2. Лабораторные работы	136
6.2.1. Работа П-1. Потенциометрическое определение коэффициентов активности соляной кислоты	136
6.2.2. Работа П-2. Определение константы диссоциации слабой кислоты потенциометрическим методом	140
6.2.3. Работа П-3. Температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента и расчёт термодинамических величин	145
Контрольные вопросы	147
Библиографический список	148
Приложение 6.1	150
7. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ.....	151
7.1. Модели и уравнения для описания адсорбции.....	151
7.2. Лабораторные работы	160
7.2.1. Работа А-1. Изучение адсорбции ароматических соединений из водных растворов методом УФ-спектроскопии	160
7.2.2. Работа А-2. Изучение адсорбции органических кислот на твёрдом адсорбенте из водного раствора	164
7.2.3. Работа А-3. Изучение адсорбции паров воды на твёрдом адсорбенте	166
7.2.4. Работа А-4. Определение теплоты адсорбции хроматографическим методом	172
7.2.5. Работа А-5. Определение площади удельной поверхности пористых материалов методом БЭТ	177
Контрольные вопросы	184
Библиографический список	185
8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ.....	186
8.1. ИК-спектры двухатомных молекул в газе	188
8.2. Методики регистрации ИК-спектров	198
8.3. Элементы статистической термодинамики	205
8.4. Лабораторные работы	211
8.4.1. Работа ИК-1. Определение энтропии двухатомных молекул по данным ИК-спектроскопии	211
8.4.2. Работа ИК-2. Определение константы равновесия реакции $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	213
Контрольные вопросы	216

Библиографический список	217
Приложение 8.1	217
Приложение 8.2	220
ЧАСТЬ II. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	221
Основные понятия и соотношения химической кинетики	221
9. РЕАКЦИИ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ПОРЯДКА	223
9.1. Кинетические уравнения простых реакций	223
9.2 Лабораторные работы	225
9.2.1. Работа К-3. Изучение кинетики реакции сольволиза трет-бутилхлорида. (<i>Кондуктометрия</i>)	225
9.2.2. Работа К-4. Изучение кинетики реакции омыления этилацетата. (<i>Кондуктометрия</i>)	230
9.2.3. Работа К-5. Изучение кинетики реакции этоксидехлорирования пикрилхлорида. (<i>Потенциометрия</i>)	237
Контрольные вопросы	241
Библиографический список	242
Приложение 9.1	342
10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ	245
10.1. Прямая и обратная задача химической кинетики. Квазиравновесное и квазистационарное приближение	245
10.2 Лабораторные работы	246
10.2.1. Работа К-6. Реакция бис(салицилальдегидата) меди(II) с анилином. (<i>Спектрофотометрия</i>)	246
10.2.2. Работа К-7. Изучение кинетики реакции йодирования ацетона.....	250
10.2.3. Работа К-8. Нахождение истинной константы скорости реакции йодирования ацетона и константы равновесия протонирования ацетона (<i>Спектрофотометрия</i>)	255
10.2.4. Работа К-9. Определение энергии активации реакции взаимодействия персульфат-ионов с йодид-ионами. (<i>Визуальное наблюдение</i>)	257
10.2.5. Работа К-10. Щелочной гидролиз паранитроацетанилида.	

(Спектрофотометрия)	260
Контрольные вопросы.....	267
Библиографический список	268
Приложение 10.1.....	268
11. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА	270
11.1. Уравнение Бренстеда – Бьеррума. Солевой эффект	270
11.2 Лабораторные работы	271
11.2.1. Работа К-11. Влияние ионной силы раствора на кинетику реакции взаимодействия персульфат-ионов с йодид-ионами. (Спектрофотометрия)	272
11.2.2. Работа К-12. Влияние ионной силы раствора на кинетику реакции взаимодействия персульфат-ионов с йодид-ионами. (Визуальное наблюдение)	275
11.2.3. Работа К-13. Солевой эффект в реакции сольволиза красителей трифенилметанового ряда. (Спектрофотометрия)	278
Контрольные вопросы.....	281
Библиографический список	281
12. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА	281
12.1. Основное уравнение теории активированного комплекса	281
12.2. Кинетический изотопный эффект.....	283
12.3. Лабораторные работы	286
12.3.1. Работа К-14. Изучение кинетики реакции азосочетания и измерение величины кинетического изотопного эффекта (КИЭ). (Спектрофотометрия)	286
12.3.1.1. Работа К-14А. Изучение кинетики реакции азосочетания	287
12.3.1.2. Работа К-14Б. Кинетический изотопный эффект (КИЭ) в реакции азосочетания	292
12.3.2. Работа К-15. Исследование кинетики реакции окисления оксида азота в газовой фазе. (Спектрофотометрия)	293
Контрольные вопросы.....	297
Библиографический список	297

13. АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	298
13.1. Автокаталитические реакции	298
13.2. Лабораторная работа К-16. Окисление щавелевой кислоты перманганатом калия. (<i>Спектрофотометрия</i>)	300
Контрольные вопросы к работе К-16	305
13.3. Колебательные реакции	305
13.4. Лабораторная работа К-17. Концентрационные колебания в реакции Белоусова – Жаботинского. (<i>Спектрофотометрия</i>)	316
Контрольные вопросы к работе К-17	320
Библиографический список	321
14. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ	323
14.1. Каталитическое разложение пероксида водорода.....	323
14.2. Лабораторная работа К-18. Изучение реакции диспропорционирования пероксида водорода аква-ионами Fe^{2+}	327
Контрольные вопросы	334
Библиографический список	335
15. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ФЕРМЕНТОВ	336
15.1. Уравнение Михаэлиса – Ментен.....	336
15.2. Окисление углеводов кислородом под действием глюкозооксидазы	336
15.3. Лабораторные работы	339
15.3.1. Работа К-19. Изучение специфичности действия глюкозооксидазы. (<i>Спектрофотометрия</i>)	339
15.3.2. Работа К-20. Определение кинетических параметров ферментативного окисления глюкозы кислородом под действием глюкозооксидазы. (<i>Спектрофотометрия</i>)	342
Контрольные вопросы.....	345
Библиографический список.....	345
16. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ 346	
16.1. Каталитическая реакция в открытой системе	346
16.2. Кинетика гетерогенной каталитической реакции	347

16.3. Лабораторная работа К-21. Определение энергии активации реакции дегидратации изопропанола. (<i>Хроматография</i>)	348
Контрольные вопросы	351
Библиографический список	351
Приложение 16.1	352

17. МЕТОД ЯМР В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

И ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ	359
17.1. Ядерный магнитный момент	360
17.2. Спектры ЯМР и их интерпретация	363
17.3. Введение в импульсную спектроскопию ЯМР	374
17.4. Применение ЯМР в физической химии	390
17.5. Ядерный магнитный резонанс в парамагнитных комплексах	395
17.6. Лабораторные работы	400
17.6.1. Работа Я-1. Определение термодинамических параметров изомеризации ацетилацетона	400
17.6.2. Работа Я-2. Измерение константы устойчивости лабильного комплекса хлороформа с трис(ацетил-ацетонатом) хрома(III)	403
17.6.3. Работа Я-3. Определение термодинамических параметров орто-пара конверсии водорода	407
17.6.4. Работа Я-4. Изучение кинетики реакции салицилового альдегида с анилином методом ЯМР. Определение энергии активации	415
17.6.5. Работа Я-5. Изучение кинетики реакции салицилового альдегида с анилином методом ЯМР. Определение порядка реакции по анилину	419
17.6.6. Работа Я-6. Определение энергии активации заторможенного вращения метильных групп в N,N-диметилформамиде методом динамического ЯМР	422
Контрольные вопросы	431
Библиографический список	432

18. СПИСОК УЧЕБНЫХ ПОСОБИЙ	433
Рекомендуемая литература	433
Учебные видеофильмы	434