

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Факультет естественных наук

**ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ НГУ
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА**

**Часть 2
Химическая кинетика**

Учебно-методическое пособие

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

Новосибирск
2013

ББК Г5я73-5
УДК 544(075)
П 691

Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика: Учебно-методическое пособие / В. А. Рогов, Е. С. Рудаков, Е. Н. Савинов и др.; Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2013. Ч. 2. Химическая кинетика. 213 с.

ISBN 978-5-4437-0173-8

Вторая часть учебно-методического пособия для проведения практических работ по физической химии на третьих курсах классических университетов содержит описание лабораторных работ по химической кинетике.

Предназначено для студентов 3-го курса факультета естественных наук Новосибирского государственного университета.

Рецензент
канд. хим. наук А. Г. Окунев

Издание подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009–2018 годы.

© Новосибирский государственный
университет, 2013
© В. А. Рогов, Е. С. Рудаков, Е. Н. Савинов,
А. А. Антонов, С. С. Арзуманов, М. В. Лузгин,
Г. А. Коваленко, А. А. Лысова, Е. В. Пархомчук,
А. Г. Степанов, Е. П. Талзи, В. М. Тормышев,
2013

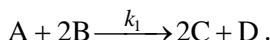
ISBN 978-5-4437-0173-8

ВВЕДЕНИЕ

Основные понятия 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:

$$W = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt}.$$

Если $V = const$, то $W = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dC_i}{dt}$, где V – объём системы, v_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:

$$W = k \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \cdot \dots$$

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 называется промежуток времени, за который исходная концентрация реагента падает в 2 раза ($\tau_{1/2}$) или в e раз (τ_e).

Для простой реакции первого порядка $A \rightarrow P$ после интегрирования кинетического уравнения получаем

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= -kC_A \\ \ln\left(\frac{C_A^0}{C_A}\right) &= kt, \quad C_A = C_A^0 \exp(-kt), \quad \tau_e = \frac{1}{k}. \end{aligned}$$

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:

$$\ln\left(\frac{C_P^\infty}{C_P - C_P}\right) = kt, \quad C_P = C_P^\infty (1 - \exp(-kt)),$$

$$\frac{dC_P}{dt} = k(C_P^\infty - C_P).$$

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

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = 2kt, \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{2kC_A^0}.$$

Если известен порядок простой реакции и дана зависимость концентрации от времени, нахождение константы скорости с использованием этих уравнений не вызывает затруднений.

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 четыре раза или в a и a^2 раз, где a – любое число.

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 $1000/T$.

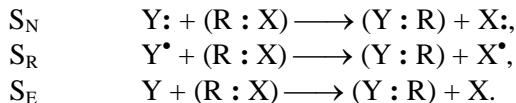
1. РЕАКЦИИ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ПОРЯДКА

1.1. Работа К-3. Изучение кинетики реакции сольволиза трет-бутилхлорида. (Кондуктометрия)

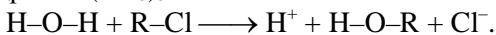
Механизмы реакций замещения

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 атакуемой 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 путях 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 S_N2 взаимодействие начинается с атаки частицей Y: связи ($R : X$). 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:

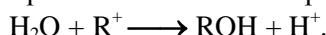
$$W = k_2 \cdot [CH_3Cl] \cdot [OH^-].$$

Это служит кинетическим доказательством бимолекулярного механизма.

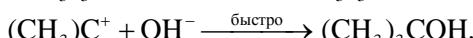
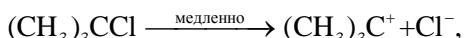
Мономолекулярная реакция S_N1 протекает в две стадии. В первой, медленной, стадии происходит диссоциация галоидного алкила:



во второй, быстрой, – образование конечных продуктов:



В первой стадии осуществляется работа против сил притяжения по частично поляризованной связи $R^{\delta+}X^{\delta-}$. Чем больше связь поляризована, тем больше вероятность реализации такого механизма в полярных средах. По механизму S_N1 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:

$$W = k_1 \cdot [(CH_3)_3CCl].$$

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 поддаётся 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

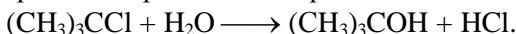
$$W = k_1[RX] + k_2[RX][OH^-].$$

Первое слагаемое – это вклад реакции S_N1, второе – S_N2.

Сольволиз трет-бутилхлорида

Кинетику этой реакции удобно изучать кондуктометрическим методом по изменению электропроводности раствора [2–4]. Как показал впервые Рудаков [5, 6], высоколетучий трет-бутилхлорид распределяется между раствором и газовой фазой, и скорость реакции сильно зависит от объёма газа в реакторе. Кондуктометрический метод позволяет изучать кинетику реакции в отсутствие газовой фазы и, таким образом, сразу 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}:

$$\frac{dC_{HCl}}{dt} = k(C_{HCl}^\infty - C_{HCl}),$$

или после интегрирования

$$\ln\left(\frac{C_{HCl}^\infty}{C_{HCl}^\infty - C_{HCl}}\right) = kt.$$

В условиях опыта электропроводность раствора χ пропорциональна концентрации соляной кислоты C_{HCl}. Поэтому:

$$\frac{d\chi}{dt} = k(\chi^\infty - \chi), \quad (1.1)$$

где χ^∞ – величина электропроводности раствора по завершению реакции. После интегрирования получаем

$$\ln\left(\frac{\chi^\infty - \chi}{\chi^\infty}\right) = -kt, \quad (1.2)$$

или

$$\chi(t) = \chi^\infty(1 - \exp(-k(t - t_0))). \quad (1.3)$$

Последнее уравнение используется для определения константы скорости k , что можно сделать несколькими способами.

1. Аппроксимировать экспериментальный график уравнением (1.3), варьируя параметры χ^∞ , k и t_0 .

2. Построить линейную анаморфозу, используя уравнение (1.2).

3. Воспользоваться уравнением (1.1), построить зависимость производной $d\chi/dt$ от χ и из наклона прямой найти k .

Выполнение лабораторной работы

Для выполнения лабораторной работы необходимы: 40 %-й водный раствор этилового спирта; стаканчик на 50 мл; цилиндр на 25 мл; трет-бутилхлорид в капельнице; кондуктометр «Анион 4120» с выносным датчиком; измерительная ячейка; шприц с наконечником для заполнения измерительной ячейки; компьютер.

Подготовка кондуктометра к началу измерений

Включите кондуктометр. После включения перейдите в режим «блокнот». Переведите курсор в положение «сброс» и нажмите «ввод». Тем самым «блокнот» очищается от старых записей.

Перейдите в режим «установка». Переведите курсор в правое нижнее положение. Убедитесь, что установлен интервал времени между измерениями 30 с. Вернитесь в режим «измерение».

Перед началом кинетических измерений необходимо промыть ячейку и вставленный в неё датчик кондуктометра водно-спиртовым раствором.

Начало опыта

Цилиндром отмерьте 25 мл водно-спиртового раствора, перелейте в стаканчик, добавьте из капельницы 1–2 капли трет-бутилхлорида. Перемешайте раствор наконечником шприца и отберите жидкость в шприц.

Введите раствор в измерительную ячейку, не допуская образования пузырей.

Переведите на кондуктометре курсор в положение «А», запускай отсчёт времени с начала реакции. Шприц с соединительного шланга не снимайте, а оставьте в качестве затвора.

Завершение опыта

Через 50 минут, когда запишутся 99 точек, перейдите в режим «блокнот».

Для переноса данных в компьютер откройте с рабочего стола компьютера программу Dcom. Через несколько секунд в окне программы должна появиться копия «блокнота». Если она не появляется, нажмите кнопку **Обновить**.

Нажмите кнопку **Сохранить**. Задайте имя файла (например, K-3 Ivanov), выберите текстовый формат. Рекомендуется сохранять данные в папку «Рабочий стол\data2013\фамилия преподавателя» или аналогичную. Закройте программу Dcom.

Найдите файл с сохранёнными данными и откройте его программой WordPad. Удалите первую строку и сохраните файл.

Для обработки данных рекомендуется использовать графический редактор Origin.

Работа с программой Origin. Импорт данных

Вызовите редактор Origin¹ с помощью иконки на рабочем столе. 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. Данные будут занесены в таблицу, в которой в дальнейшем будут нужны первые две колонки: «номер точки» и «электропроводность». Остальные колонки нужно удалить. Колонку «номер точки» легко превратить в текущее время, если умножить её на интервал времени между точками. Для этого щёлкните правой кнопкой по имени первой колонки, выберите **Set Column Values**, вместо подсказки $col(B) - col(A)$ наберите $30 * col(A)$, нажмите **Do it**. Числа в колонке «A» будут умножены на 30.

¹ Следующие ниже пояснения написаны для версии Origin-5.0.

Построение графика зависимости χ от t

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 поле, выделенном синим цветом. Ниже будет отображаться текст, который появится на графике. Рекомендуется не использовать кириллицу.

Аппроксимация данных избранной функцией

Щёлкните по кнопке **Analysis**, выберите **Non-linear curve fit**. В появившемся окне найдите функцию «К-3», т. е. функцию $y = A(1 - \exp(-k(x - x_0)))$, созданную заранее для обработки данных работы К-3. Имеются два варианта окон, переходы между ними делаются кнопками справа внизу: **More** или **Basic Mode**.

Запустите процесс **Start fitting**. Программа предложит обрабатывать данные на графике в активном окне. Согласитесь, т. е. щёлкните по кнопке **Active dataset**. Задайте разумные значения параметров A , k и x_0 в открывшейся таблице. Нажмите кнопки **1 Iter** и **10 Iter**. Повторите это несколько раз, пока значения найденных параметров A , k и x_0 не перестанут меняться, затем нажмите **Done!**

После окончания работы подпрограммы 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. Щёлкните по кнопке **File** и выберите **Save Project as**. Пожалуйста, сохраняйте ваши данные в директории «Рабочий стол\data2013\фамилия преподавателя\имя файла».

Дальнейшая обработка данных

Найдите константу скорости интегральным методом. Для этого постройте анаморфозу, соответствующую кинетике первого порядка. В данном случае это график зависимости $\ln((\chi^\infty - \chi)/\chi^\infty)$ 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 щёлкните по кнопке **Plot** и выберите **Scatter**. Сопоставьте колонкам «А» и «С» оси X и Y . Чтобы провести прямую методом МНК, нажмите **Analysis > Fit linear**. Измените надписи на осях, как делали раньше. Зависимость $\ln(C/C_0)$ от t , где C_0 и C – начальная и текущая концентрация трет-бутилхlorida, будет выглядеть точно так же. Найденное значение константы скорости вынесите на график.

Далее найдите константу скорости дифференциальным методом, используя уравнение (1.1). Для этого постройте 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**. Измените надписи на осях, как делали раньше. Сохраните свой Project.

В отчёте должны быть представлены три способа определения константы скорости и сделано заключение о порядке реакции.

1.2. 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 – электропроводность раствора до начала реакции.

χ^∞ – электропроводность раствора по окончании реакции, когда этилацетат взят в избытке и щёлочь израсходовалась полностью.

χ° – электропроводность раствора по окончании реакции, когда этилацетат взят в недостатке и щёлочь расходуется 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:

$$\frac{dC_{OH^-}}{dt} = -kC_{OH^-}C_{CH_3COOC_2H_5}.$$

Вводя *y*, получаем

$$\frac{dy}{dt} = k(a-y)(b-y).$$

После интегрирования имеем

$$k \cdot t = \frac{1}{(b-a)} \ln \frac{1-(y/b)}{1-(y/a)}. \quad (1.4)$$

Как видно из уравнения (1.4), для расчёта константы скорости нужно знать начальную концентрацию щёлочи *b*, начальную концентрацию этилацетата *a* и зависимость от времени глубины реакции *y*:

$$y = b - C_{OH^-}. \quad (1.5)$$

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:

$$\chi = \chi_{const} + \lambda_{OH^-} C_{OH^-} + \lambda_{Ac^-} C_{Ac^-}. \quad (1.6)$$

Величина χ_{const} – это вклад в электропроводность раствора, определяемый ионами Na^+ , концентрация которых постоянна в ходе реакции, а также вклад в электропроводность от растворённого углекислого газа.

Поскольку концентрация ацетат-ионов $C_{Ac^-} = b - C_{OH^-}$ равна убыли концентрации щёлочи, формулу (1.6) можно переписать как

$$\chi = \chi_{const} + \lambda_{OH^-} C_{OH^-} + \lambda_{Ac^-} b - \lambda_{Ac^-} C_{OH^-}. \quad (1.7)$$

Начальная электропроводность раствора (χ^0) равна

$$\chi^0 = \chi_{const} + \lambda_{OH^-} b. \quad (1.8)$$

Если этилацетат взят в избытке, то по окончании реакции щёлочь израсходуется полностью и электропроводность раствора будет равна

$$\chi^\otimes = \chi_{const} + \lambda_{Ac^-} b. \quad (1.9)$$

Комбинируя соотношения (1.7)–(1.9), 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:

$$\frac{\chi - \chi^\otimes}{\chi^0 - \chi^\otimes} = \frac{C_{OH^-}}{b}, \quad \text{или} \quad C_{OH^-} = b \cdot \frac{\chi - \chi^\otimes}{\chi^0 - \chi^\otimes}. \quad (1.10)$$

Если этилацетат взят в недостатке или начальные концентрации щёлочи и этилацетата равны, то формула (1.10) также применима для расчёта текущей концентрации щёлочи, однако для её использования необходимо в параллельном опыте измерить величину χ^\otimes .

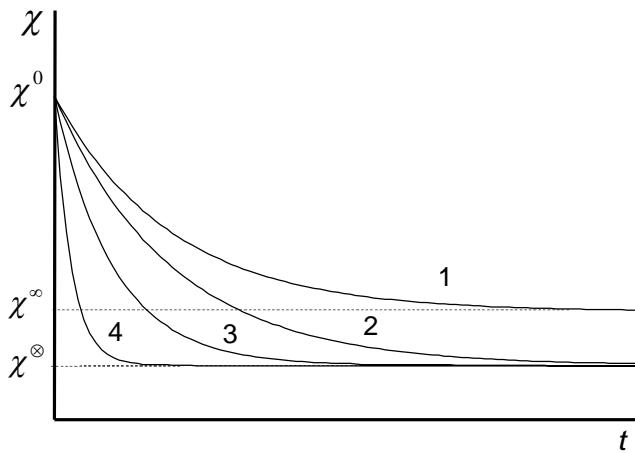


Рис. 1.1. Зависимость удельной электропроводности реакционной смеси от времени в серии опытов при различной начальной концентрации этилацетата (a) и одинаковой начальной концентрации щёлочи (b): 1 – ($a < b$); 2 – ($a = b$); 3 – ($a > b$); 4 – ($a >> b$)

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. 1.1).

Экспериментальная часть

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- раствор NaOH с точно известной концентрацией;
- 3 мерные колбы на 50 мл с пробками;
- этилацетат;
- автоматические микропипетки на 50 и 200 мкл;
- кондуктометр «Анион 4120» с выносным датчиком;
- измерительная ячейка;
- жидкостный термостат;
- компьютер.

Подготовка кондуктометра к началу измерений

Включите кондуктометр с помощью кнопки «вкл».

Перейдите в режим «блокнот». Переведите курсор в положение «сброс» и нажмите «ввод», тем самым «блокнот» очищается от старых записей.

Перейдите в режим «установка». Переведите курсор в правое нижнее положение. Убедитесь, что установлен интервал времени между измерениями 30 с. Попросите лаборанта проверить, что в настройках АТК задана температура 25 °С.

Вернитесь в режим «измерение».

Убедитесь, что кондуктометр готов к записи в «блокнот» в автоматическом режиме: в правом верхнем углу индицируется буква «А» (альтернатива: «Р» – ручной режим). При выполнении измерений сопряжённый с кондуктометром компьютер может быть включён и с ним можно работать, но программу связи с кондуктометром Dcom открывать не следует.

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.

Подготовка термостата к работе

Установите необходимую температуру 25 °С. Для этого нажмите кнопку «ввод». Кнопками «вправо», «влево» выберите разряд для редактирования. Кнопками «вверх», «вниз» измените цифру в выбранном разряде, затем нажмите «ввод».

Начало опыта

Заполните 3 мерных колбы на 50 мл раствором NaOH с известной концентрацией (\approx 0,02 М) из бутыли, 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 так, чтобы не было пузырей. Лишний раствор выливается в стакан для слива. Осушите ячейку фильтровальной бумагой и закрепите ячейку в термостате.

После того, как на дисплее кондуктометра установится температура 25 °C, запишите УЭП раствора.

Начало кинетических измерений

Перед началом измерений ячейка и датчик должны быть сухими, а блокнот в кондуктометре освобожден от старых записей.

1. Достаньте из термостата колбу 3.

2. При помощи микропипетки добавьте 50 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. Сразу переведите на кондуктометре курсор в положение «А», тем самым запустив отсчёт времени от начала реакции омыления, данные будут записываться в блокнот с интервалом 30 секунд.

3. Закройте колбу пробкой, перемешайте. Заполните ячейку до метки, погрузите датчик в раствор и установите ячейку в термостат.

4. Запись кинетической кривой производится в течение 50 минут. За это время в блокноте кондуктометра записываются 99 точек. После окончания записи ячейку с раствором оставьте в термостате ещё на 1 час.

В течение этого часа нужно перенести полученные данные из кондуктометра в компьютер и выполнить первичную их обработку. Через час необходимо измерить конечное значение удельной электропроводности при 25 °C.

Перенос данных в компьютер и первичная обработка

Переведите кондуктометр в режим «блокнот». Откройте программу Dcom с рабочего стола компьютера. Через 20–30 секунд в окне программы появится копия «блокнота». Если этого не произошло – нажмите кнопку **Обновить**. Нажмите кнопку **Сохранить**. Задайте имя файла (например, K-4 Ivanov), укажите текстовый формат и выберите папку для сохранения ваших данных. Следует

записывать данные в папку «Рабочий стол\С:\2013\фамилия преподавателя\имя файла».

Закройте программу Dcom. Именно закройте, а не сверните.

Для облегчения последующей обработки сотрите в вашем файле первую строчку, содержащую текст, и первые две-три строчки с числами. Для этого рекомендуется использовать редактор WordPad. Сохраните файл как текстовый документ (*.txt).

Для обработки данных используйте графический редактор Origin. Поскольку эта программа широко применяется для подготовки графиков при публикации статей, полезно с ней познакомиться. При затруднениях обращайтесь к преподавателям.

Работа с программой Origin. Импорт данных

Вызовите редактор Origin с помощью иконки на рабочем столе. На экране появится заготовка таблицы для записи данных (**Worksheet**).

Щёлкните по кнопке **File**, выберите последовательно **Import > ASCII**, найдите в появившемся меню свой файл и откройте его. Данные будут занесены в таблицу.

В созданной таким образом таблице вам нужны первые две колонки: «номер точки» и «электропроводность». Остальные колонки нужно удалить.

Колонку «A» (номер точки) легко превратить в текущее время, если умножить её на интервал времени между точками (30 с). Для этого щёлкните правой кнопкой по имени первой колонки, выберите **Set Column Values**, вместо подсказки $\text{col}(B) - \text{col}(A)$ наберите $30 * \text{col}(A)$, нажмите **Do it**. Числа в колонке будут умножены на 30.

Нажмите **File > Save Project As**, сохраните свой Project в директории «Рабочий стол\2013\фамилия преподавателя\имя файла».

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.

Построение графика

В программе Origin выделите колонки «А» и «В». Щёлкните по кнопке **Plot** и выберите **Scatter**. Будет построена зависимость электропроводности раствора от времени. Чтобы изменить названия осей, сделайте двойной клик на X(Y) axis title и наберите нужное название в поле, выделенном синим цветом.

Аппроксимация данных избранной функцией

Хотя данная реакция не является реакцией первого порядка, для предварительной оценки характеристического времени можно аппроксимировать полученные данные экспонентой.

Щёлкните по кнопке **Analysis**, выберите **Non-linear Curve Fit...** В появившемся окне найдите и выберите **ExpDecay1**, т. е. функцию $y = y_0 + A_1 \cdot \exp(-(x - x_0)/t_1)$. Вариантов окон – два, переходы между ними – через кнопки справа внизу: **More** или **Basic Mode**.

Запустите процесс **Start fitting**. Программа предложит обрабатывать данные на графике в активном окне. Согласитесь, т. е. щёлкните по кнопке **Active dataset**. Задайте в открывшейся таблице разумные значения параметров, например, $A_1 = -1$, $y_0 = 1$, $t_1 = 1000$. Нажмите кнопки **1 Iter** и **10 Iter**. Повторите это несколько раз, пока значения найденных параметров A , k и x_0 не перестанут меняться, затем нажмите **Done!**

После окончания работы подпрограммы вернитесь в окно, где находится график. Для этого выберите в главном меню **Window** и **Graph1**. На графике появилась таблица, в которой важна величина t_1 , примерно равная характеристическому времени реакции. Если таблица не появилась – скопируйте её в окне **Results** и перенесите на график.

Дальнейшая обработка данных

Сначала нужно определить точное значение начальной концентрации этилацетата a из результатов измерения электропроводности. Поскольку этилацетат был взят в недостатке, очевидно, что

$$a = b - C_{\text{OH}^-}^\infty \quad \text{и} \quad C_{\text{OH}^-}^\infty = b \cdot \frac{\chi^\infty - \chi^\circ}{\chi^0 - \chi^\circ}.$$

Чтобы построить анаморфозу (1.4), соответствующую кинетике второго порядка, нужно использовать измеренные значения χ° и χ^0 .

Сначала нужно найти зависимость C_{OH^-} от времени, используя соотношение (1.10):

$$C_{OH^-} = b \cdot \frac{\chi - \chi^\circ}{\chi^0 - \chi^\circ}.$$

Пусть, например, $\chi^0 = 4,2$ и $\chi^\circ = 1,5$ мСм / см, а $b = 0,0202$ М. Значения χ содержатся в колонке «B». Для дальнейших расчётов необходимо добавить в **Worksheet** три пустые колонки. Для этого в главном меню нажмите кнопку **Column**, затем кнопку **Add new columns...** и добавьте колонки. Добавляются колонки «C», «D» и «E».

Щёлкните по заголовку колонки «C» правой кнопкой мыши, выберите **Set Column Values**, вместо подсказки $col(B) - col(A)$ наберите

$$((col(B) - 1.5)/(4.2 - 1.5) \cdot 0.0202,$$

нажмите **Do it**. (Конечно, вместо 4.2, 1.5 и 0.0202 вы должны здесь и далее вводить ваши значения χ^0 , χ° и b .) В колонку «C» будут занесены значения C_{OH^-} в зависимости от времени. При наборе формулы обычно нужно использовать десятичную точку, но иногда – десятичную запятую, в зависимости от настроек.

Найдите зависимость от времени величины y , используя уравнение (1.5). Щёлкните по заголовку колонки «D» правой кнопкой, выберите **Set Column Values**, вместо подсказки $col(B) - col(A)$ наберите

$$0.0202 - col(C),$$

нажмите **Do it**. В колонку «D» будут занесены значения y в зависимости от времени.

В формулу (1.4), которая сейчас понадобится, входят: b – известная начальная концентрация щёлочи и a – начальная концентрация этилацетата, которую нужно рассчитать как $a = b - C_{OH^-}^\circ$. Расчёт значения a , исходя из объёма добавленного этилацетата, будет недостаточно точным. Пусть, например, $a = 0,0095$ М, $b = 0,0202$ М.

Напишите на бумаге правую часть формулы (1.4):

$$k \cdot t = \frac{1}{(b - a)} \ln \frac{1 - (y/b)}{1 - (y/a)},$$

введя в неё цифровые значения. При выбранных для примера величинах a и b она может выглядеть следующим образом (ваши значения a и b будут другими):

$$(1/(0.0202-0.0095)) \cdot \ln((1-\text{col}(D)/0.0202)/(1-\text{col}(D)/0.0095)). \quad (1.11)$$

Щёлкните по заголовку колонки «E» правой кнопкой мыши, выберите **Set Column Values**, вместо подсказки $\text{col}(B) - \text{col}(A)$ наберите выражение (1.11), нажмите **Do it**. Если в колонке не появились цифры – проверьте скобки в выражении (1.11). Проверьте, что используется десятичная точка, а не запятая. Если возникает логарифм от отрицательного числа – скорее всего, неправильно определена концентрация этилацетата.

Постройте график. Выделите колонку «E», щёлкнув по её заголовку левой кнопкой мыши. Щёлкните по кнопке **Plot** и выберите **Scatter**. Измените названия осей. Для этого нужно дважды щёлкнуть по имени оси левой кнопкой.

Чтобы провести прямую методом МНК, нажмите в главном меню кнопку **Analysis** и выберите **Fit linear**. Результаты из окна **Results** можно скопировать и перенести на график. Обычно график при больших степенях превращения выглядит некрасиво: кривая может куда-то загибаться и имеется большой разброс точек. Не удаляйте эту часть кривой. Это нормально. Попросите преподавателя помочь провести прямую через точки на начальном участке или посмотрите в видеофильме, как это делается. Из наклона прямой рассчитайте константу скорости второго порядка.

Сохраните свой Project. Щёлкните по кнопке **File** и выберите **Save** или **Save as**. Сохраните данные в директории «Рабочий стол\data2013\фамилия преподавателя\имя файла».

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: $C_{Ac^-}^0 > C_{OH^-}^\infty$. Работу можно выполнять по описанию, данному для варианта 1. Поскольку щёлочь в этом опыте расходуется полностью и $\chi^\otimes = \chi^\infty$, то нет необходимости

сти 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: $C_{Ac^-}^0 = C_{OH^-}^\infty$. Зависимость концентрации щёлочи от времени находят так же, как и для варианта 1. Однако формула (1.4) 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: $C_{Ac^-}^0 \gg C_{OH^-}^\infty$. 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:

$$C_{OH^-} = C_{OH^-}^0 \exp(-k \cdot C_{Ac^-}^0 \cdot t).$$

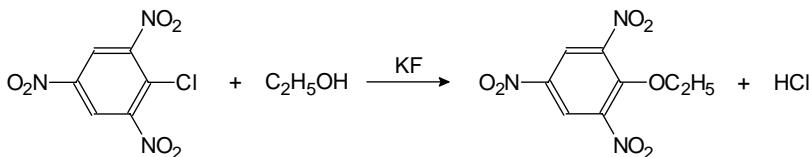
В этом случае использование процедуры, описанной в разделе «Аппроксимация данных избранной функцией», даёт правильное значение характеристического времени реакции, из которого легко рассчитать константу скорости реакции.

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.

При выполнении курсовой работы можно провести измерения, используя все варианты.

1.3. Работа К-5. Изучение кинетики реакции этанолиза пикрилхлорида. (Потенциометрия)

В данной работе исследуется кинетика этанолиза пикрилхлорида и определяется константа скорости реакции. Метод потенциометрического титрования применяется для определения концентрации ионов Cl^- , образующихся при замещении атомов хлора в молекулах хлористого пикрила на этокси-группы.



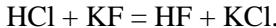
Скорость этой реакции сильно возрастает в присутствии фторидов щелочных металлов, в частности KF. Механизм действия фторидов, вероятно, связан с образованием алcoxи-ионов:



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 путем отбора проб с последующим потенциометрическим титрованием раствором AgNO_3 . Реакцию проводят при температуре 35–45 °C при начальной концентрации хлористого пикрила 0,01 моль/л.

Целью работы является определение константы скорости реакции.

Экспериментальная часть

Для проведения лабораторной работы: «Изучение этанолиза пикрилхлорида» необходимы:

- мерная колба на 100 мл;
- 2 мерных колбы на 50 мл;
- 7 стаканчиков на 50 мл;
- 2 цилиндра на 100 мл;
- цилиндр на 10 мл;
- пипетка Мора на 10 мл;
- 2 воронки;
- бюретка для титрования;
- резиновая груша;
- магнитная мешалка;
- иономер «Анион 4101»;
- ионоселективный и вспомогательный электроды;
- жидкостный термостат;
- пикрилхлорид;
- спиртовый раствор калия фтористого 0,25 М;
- раствор азотнокислого серебра 0,02 М;
- раствор серной кислоты 0,02 N;
- этиловый спирт.

При титровании изучают зависимость ЭДС ячейки от объёма приливаляемого 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 N 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 N 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. 1.2.

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,

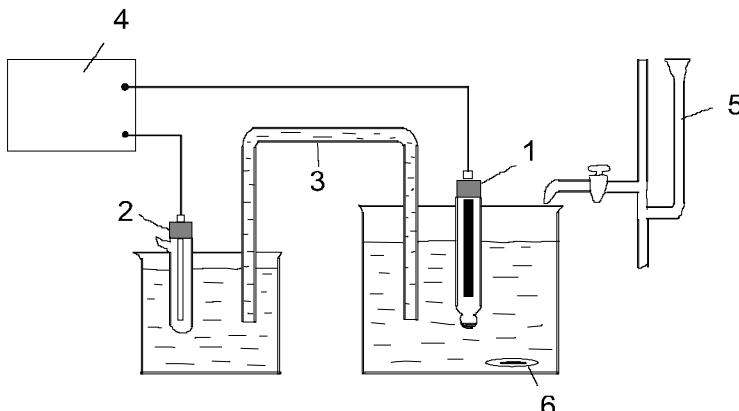


Рис. 1.2. Установка для потенциометрического титрования: 1 – ионоселективный кристаллический электрод ЭЛИС-131Cl; 2 – хлорсеребряный электрод сравнения ЭСр-10101; 3 – солевой мостик², заполненный концентрированным раствором KNO_3 с агар-агаром; 4 – иономер «Анион 4101»; 5 – микробюrette; 6 – якорь магнитной мешалки. Микробюrette имеет объём 5 мл и заполнена раствором AgNO_3

перемешайте до полного растворения. Если навеска плохо растворяется, можно нагреть колбу под струей горячей воды. В колбу 2 на 50 мл налейте 40 мл раствора калия фтористого и в колбу 3 на 50 мл налейте 30 мл спирта. Колбы с растворами поместите в термостат на 15 мин. Опыты проводятся при температурах 35, 40 и 45 °C.

Для задания требуемой температуры нажмите на термостате клавишу «ввод». Клавишами «вправо», «влево» выбирайте нужный разряд. Клавишами «вверх», «вниз» выставьте значение температуры и нажмите «ввод».

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 на 10 мин.

² 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. Опустите якорёк магнитной мешалки в стаканчик, поместите туда электроды и подставьте под стаканчик магнитную мешалку.

Титрование

Запишите начальное значение ЭДС и начинайте прибавлять из бюретки раствор азотокислого 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 когда значение ЭДС приближается к 200 мВ, вновь уменьшите порцию добавляемого раствора до 0,05 мл. При достижении точки эквивалентности наблюдается скачок ЭДС, после этого добавляйте 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 следует построить 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 таблицу.

№ пробы	τ , мин	AgNO_3 мл	$x = [\text{Cl}^-]$	$a-x$	$b-x$	$\frac{1}{b-a} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$

Далее нужно построить зависимость 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.

Контрольные вопросы к работам К-3–К-5

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. Какие методы отыскания порядка реакции вы знаете?
4. Как найти константу скорости реакции первого порядка? Второго порядка?
5. Дифференциальный и интегральный методы определения константы скорости.
6. Каков механизм реакции сольволиза трет-бутилхлорида в водно-спиртовых смесях?
7. Кинетика реакции омыления этилацетата при различных соотношениях начальных концентраций реагентов.
8. Порядок работы с кондуктометром «Анион 4120».
9. Какие электроды используются в работе К-5 для потенциометрических измерений?
10. Уравнение Нернста.
11. Что такое хлорсеребряный электрод?
12. Обоснуйте метод расчёта наблюдаемой константы скорости, предложенный в описании к работе К-5.

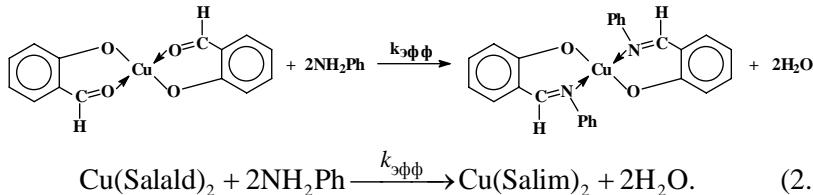
Библиографический список к работам К-3–К-5

1. *Ингольд К.* Механизм реакций и строение органических соединений. М.: Мир, 1959.
2. *Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселеев 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.
6. *Рудаков Е. С.* Кинетика реакций в растворах. Практикум по физической химии и кинетике: Учеб. пособие. Новосибирск: НГУ, 1967.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

2.1. Работа К-6. Реакция бис(салицилальдегидата) меди(II) с анилином. (Спектрофотометрия)

Исследуемая реакция – типичный пример синтеза комплексов металлов с шиффовыми основаниями.



Механизм реакции (2.1) достаточно сложен [1]. 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 [1]:

$$\frac{dC_1}{dt} = -k C_1 C_2^{n_2} = -k_{\text{эфф}} C_1,$$

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

$$C_1 = C_1^0 e^{-k_{\text{эфф}} t}, \quad C_P = C_1^0 \left(1 - e^{-k_{\text{эфф}} t}\right), \quad (2.2)$$

где C_P – текущая концентрация продукта реакции.

Определение эффективной константы скорости

Оптическая плотность реакционного раствора на длине волнны λ в момент времени t есть

$$D = C_1 \varepsilon_1 + C_P \varepsilon_P, \quad (2.3)$$

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 (2.2) в (2.3), получаем:

$$\begin{aligned} D &= C_1^0 e^{-k_{\text{эфф}} t} \varepsilon_1 + C_1^0 \left(1 - e^{-k_{\text{эфф}} t}\right) \varepsilon_p, \\ D &= C_1^0 \varepsilon_p + C_1^0 e^{-k_{\text{эфф}} t} (\varepsilon_1 - \varepsilon_p) = D^\infty + C_1^0 e^{-k_{\text{эфф}} t} (\varepsilon_1 - \varepsilon_p), \\ D - D^\infty &= C_1^0 (\varepsilon_1 - \varepsilon_p) e^{-k_{\text{эфф}} t}, \\ \ln |D - D^\infty| &= \ln \left(C_1^0 |\varepsilon_1 - \varepsilon_p| \right) - k_{\text{эфф}} t, \\ \ln |D - D^\infty| &= \text{const} - k_{\text{эфф}} t, \end{aligned} \quad (2.4)$$

где $D^\infty = C_1^0 \varepsilon_p$ – оптическая плотность раствора по завершении реакции. Пользуясь уравнением (2.4), определяем $k_{\text{эфф}}$ из наклона зависимости $\ln |D - D^\infty|$ от t .

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 определения 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.

Проведение эксперимента

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- бис(салцилальдегидат) меди(II);
- хлороформ, очищенный от примеси этанола;
- свежеочищенный анилин;
- две пипетки на 5 мл с делениями;
- автоматическая пипетка регулируемого объёма на 0,5 мл;
- стеклянная палочка для перемешивания раствора;
- 5 бюксов или стаканчиков объёмом 10–20 мл;
- спектрофотометр “Shimadzu UVmini 1240”³;

³ Процедура записи кинетических кривых описана в разд. 10.

- кварцевая кювета на 1 см;
- термостат, компьютер.

Измерения кинетики 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 концентрациях, 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, включите секундомер, заполните оптическую кювету и проводите измерение оптической плотности в течение 30 мин при 20 °C. То же самое проделайте при 30, 40 и 50 °C. 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 °C, 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 °C 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 °C и четырёх концентрациях анилина: 0,3; 0,5; 0,8; 1,2 М.

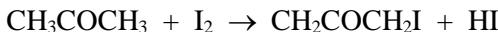
Определить порядок реакции по анилину. Сравнить со значением, полученным во втором варианте работы.

Библиографический список к работе К-6

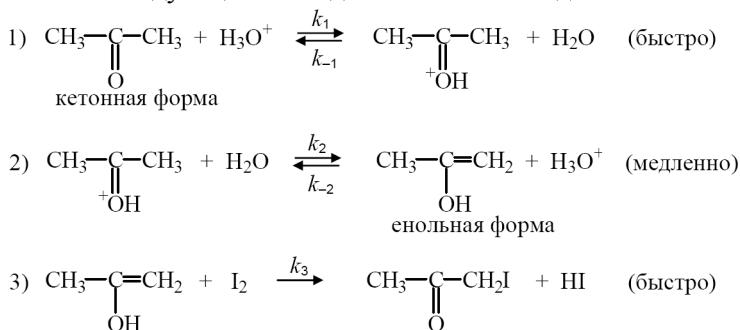
1. Талзи Е. П., Некипелов В. М., Замараев К. И. Изучение спектроскопическими методами кинетики и механизма реакций образования оснований Шиффа в координационной сфере переходных металлов // Журнал физической химии. 1984. Т. 58. Вып. 2. С. 273–291.

2.2. 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

$$W = k_2 [\text{CH}_3\text{C(OH)CH}_3^+][\text{H}_2\text{O}]. \quad (2.5)$$

Учитывая что, константа равновесия протонирования ацетона равна

$$K_P^{(1)} = \frac{[\text{CH}_3\text{C(OH)CH}_3^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}, \quad (2.6)$$

выражение для скорости реакции (2.5) нетрудно привести к виду

$$W = k_2 K_P^{(1)} [\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]. \quad (2.7)$$

В этом случае эффективная константа скорости равна

$$k_{\text{эфф}} = k_2 K_P^{(1)}. \quad (2.8)$$

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).

Работа К-7. Определение порядков реакции по реагентам и энергии активации реакции

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 (2.7) запишется в виде

$$W = \frac{dC_P}{dt} = k_{\text{оп}} (C_A - C_P)(C_H + C_P) = k_{\text{оп}} \cdot C_A \cdot C_H \cdot \left(1 - \frac{C_P}{C_A}\right) \left(1 + \frac{C_P}{C_H}\right), \quad (2.9)$$

где C_P – концентрация образующегося йодацетона.

Следует отметить, что в уравнении (2.9) использована начальная концентрация ацетона C_A вместо равновесной концентрации (см. уравнение (2.7)). Поэтому эффективная константа скорости (2.8) заменена на опытную константу – $k_{\text{оп}}$. Более детальное рассмотрение

ние 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 (2.9) будут очень близки к единице в широком диапазоне степеней превращения ацетона в йодацетон. В этом случае выражение (2.9) можно переписать в виде

$$W = k_{\text{оп}} \cdot C_A \cdot C_H.$$

Отсюда

$$k_{\text{оп}} = \frac{W}{C_A \cdot C_H}. \quad (2.10)$$

Поскольку в ходе реакции происходит расходование йода, то скорость реакции удобно измерять по изменению оптической плотности D раствора на длине волны поглощения йода:

$$W = -\frac{1}{l\varepsilon} \left(\frac{dD}{dt} \right), \quad (2.11)$$

где ε – экстинкция йода, l – толщина кюветы. Следовательно, выражение для опытной константы скорости (2.10) с учётом уравнения (2.11) можно переписать в виде

$$k_{\text{оп}} = -\frac{1}{C_A \cdot C_H \cdot l \cdot \varepsilon} \left(\frac{dD}{dt} \right). \quad (2.12)$$

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.

Экспериментальная часть

Для выполнения лабораторной работы К-7 необходимы реактивы: ацетон, йод, калий йодистый, раствор соляной кислоты, и посуда: мерная колба на 200 мл, 4 мерные колбы на 50 мл, 6 мерных колб на 100 мл, пипетки на 1, 5 и 10 мл. Используются спектрофо-

тометр Agilent UV VIS 8453 (или аналогичный), кварцевая кювета 1 см, секундомер и компьютер.

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 М (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 КІ ($\approx 30\%$ 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 раствора йода с концентрациями:

$0,5 \cdot 10^{-4}$ М	$0,75 \cdot 10^{-4}$ М	$1,0 \cdot 10^{-4}$ М	$1,5 \cdot 10^{-4}$ М
-----------------------	------------------------	-----------------------	-----------------------

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).

Непосредственно перед началом очередного 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: $D < 0,05$.

Порядок обращения со спектрофотометром Agilent UV VIS 8453 при записи кинетических кривых указан в разд. 10.

После проведения эксперимента строят графики зависимости D от t и определяют величину (dD/dt). Используя уравнение (2.12), 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: первичные данные, результаты проверки закона БЛБ, найденные значения порядков реакции по компонентам, энергии активации и предэкспоненциального множителя (если измерения делались при нескольких температурах). Должна быть оценена точность полученных данных.

Работа К-8. Нахождение истинной константы скорости реакции йодирования ацетона и константы равновесия протонирования ацетона

Для определения истинной константы скорости k_2 и константы равновесия протонирования ацетона выражение для скорости реакции (2.5) можно записать в виде

$$W = k_2[\text{AH}^+] = k_2 \alpha C_A = k'_{\text{эфф}} C_A, \quad (2.13)$$

где $[AH^+]$ – равновесная концентрация протонированной формы ацетона, $k'_{\text{эфф}}$ – эффективная константа скорости, α – степень протонирования ацетона, равная

$$\alpha = \frac{[AH^+]}{[A] + [AH^+]}, \quad (2.14)$$

где $[A]$ – равновесная концентрация непротонированной формы ацетона. Используя уравнения (2.14) и (2.6), учитывая, что в начальный момент времени сумма $[A] + [AH^+]$ равна общей концентрации ацетона C_A , и считая концентрацию воды постоянной, легко показать, что

$$\alpha = \frac{1}{1 + 1 / ([H^+] K_P^{(1)})}. \quad (2.15)$$

Эффективная константа скорости с учётом (2.13) и (2.15) будет равна

$$k'_{\text{эфф}} = \alpha \cdot k_2 = \frac{k_2}{1 + 1 / ([H^+] K_P^{(1)})}. \quad (2.16)$$

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 (2.13):

$$k'_{\text{эфф}} = \frac{W}{C_A} = -\frac{1}{C_A \cdot l \cdot \varepsilon} \left(\frac{dD}{dt} \right). \quad (2.17)$$

Уравнение (2.16) можно преобразовать к виду, который удобно использовать в качестве линейной анаморфозы для обработки экспериментальных данных:

$$\frac{1}{k'_{\text{эфф}}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K_P^{(1)}} \frac{1}{[H^+]}. \quad (2.18)$$

Таким образом, найдя $k'_{\text{эфф}}$ из экспериментальных данных для разных концентраций HCl, можно построить зависимость (2.18) и из параметров прямой определить k_2 и константу протонирования ацетона $K_P^{(1)}$.

Эксперимент и расчёты

Реакцию изучают при определённой температуре, при фотометрировании используют длину волны $\lambda = 350$ нм.

1. Готовят растворы А и В (как в задаче К-7).
2. Для определения экстинкции на рабочей длине волны и проверки закона БЛБ готовят растворы йода с концентрациями:

$1,0 \cdot 10^{-4}$ М	$2,5 \cdot 10^{-4}$ М	$5,0 \cdot 10^{-4}$ М	$7,0 \cdot 10^{-4}$ М	$1,0 \cdot 10^{-3}$ М
-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------

3. Кинетические эксперименты проводят, используя растворы с концентрацией ацетона 0,1 моль/л, начальной концентрацией йода $7,0 \cdot 10^{-4}$ 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 задаче 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 (2.17). Далее, используя уравнение (2.18), находят значения k_2 и константу протонирования ацетона $K_p^{(1)}$ при данной температуре.

Отчёт о работе должен содержать: первичные данные, результаты проверки закона БЛБ, значение экстинкции, измеренное на рабочей длине волны, найденные значения k_2 и $K_p^{(1)}$. Должна быть оценена точность полученных данных.

Контрольные вопросы к работам К-7 и К-8

1. Механизм реакции йодирования ацетона.
2. При какой концентрации йода начнутся заметные отклонения порядка реакции по йоду от нулевого? Константы скорости стадий и $[\text{H}_3\text{O}^+]$ считать известными.
3. Рассмотрите механизм, в котором первые две стадии являются равновесными, стадия образования продукта – лимитирующей. Предскажите порядок реакции по реагентам.
4. Рассмотрите реакцию йодирования ацетона в водном растворе слабой кислоты (НА). К какому типу кислотно-основного катализа относится такая реакция?

2.3. 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

$$W = W_0 \exp(-E_a/RT),$$

где E_a – наблюдаемая энергия активации, W_0 – 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.

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 [1].

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.

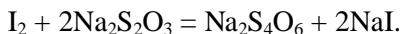
В соответствии с определением скорость реакции есть

$$W = -\frac{d[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]}{dt}.$$

Если изменение концентрации персульфата Δx за время $(t - t_0)$ невелико, начальная скорость реакции W может быть экспериментально определена как

$$W \approx \frac{\Delta[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]}{(t - t_0)} = \frac{\Delta x}{(t - t_0)}.$$

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, моменту начала окрашивания раствора $(t - t_0)$ будет соответствовать одно и то же значение глубины реакции.

Таким образом,

$$W \sim \frac{1}{(t - t_0)} \sim \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

$$(t - t_0) \sim \exp(E_a/RT)$$

и энергия активации может быть найдена из зависимости величины $(t - t_0)$ 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.

Экспериментальная часть

Подготовка к работе

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- 15 мерных колб на 100 мл с пробками;
- 15 мерных колб на 50 мл с пробками;
- 4 стаканчика на 100 мл;
- 2 пипетки Мора на 10 мл;
- пипетка Мора на 20 мл;
- пипетка-дозатор на 5 мл;
- воронка;
- резиновая груша;
- термостат жидкостный;
- штатив с лапками;
- секундомер;
- светильник.

Водные растворы:

- раствор персульфата калия 0,09 М;
- раствор тиосульфата натрия 0,01 М;
- раствор иодистого калия 0,2 М;
- 2 %-й раствор крахмала.

Исходные растворы могут быть приготовлены лаборантом или студентами.

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.

При взаимодействии персульфат-ионов с йодид-ионами образуется молекулярный йод, поэтому можно было бы ожидать, что

сразу после начала реакции произойдёт изменение цвета раствора. Однако если в растворе присутствует тиосульфат, этого не происходит, поскольку I_2 переходит опять в йодид-ион, а тиосульфат расходуется. Раствор остаётся бесцветным до тех пор, пока не израсходуется весь тиосульфат. Таким образом, 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 °C. 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 °C.

При выполнении лабораторной работы ввиду ограниченности времени рекомендуется проводить измерения в одном из вариантов: без добавок железа(II) или с добавками железа(II).

Контрольные вопросы к работе К-9

1. Каковы типичные значения (диапазон изменения) аррениусовской энергии активации? Ответ поясните.
2. Может ли наблюдаемая энергия активации простой реакции быть отрицательной? Если может – приведите пример, если не может – поясните, почему.
3. Чему равны нормальные значения предэкспоненциального множителя для простых реакций 1, 2 и 3 порядка?
4. Истинная и наблюдаемая энергия активации с точки зрения теории активированного комплекса.
5. Типичные ошибки при определении аррениусовской энергии активации.
6. Типичные ошибки при построении и оформлении графиков (см. ч. 1, разд. 8).
7. Оцените точность рассчитанного значения энергии активации.

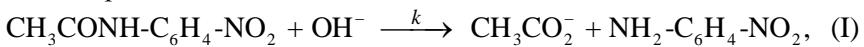
Библиографический список к работе К-9

1. Scott P. R. How catalysts work – or don't? // Education in chemistry, 1995. Р. 111. may.

2.4. Работа К-10. Щелочная 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 [1, 2]:



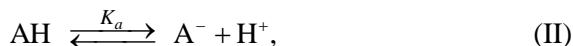
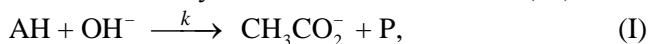
Ионизация АН по реакции (II) происходит в заметной степени только в щелочной среде при $pH > 12$. Реакция (I) имеет первый порядок по АН, порядок по гидроксил-ионам считаем неизвестным.

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 Р, и учтём диссоциацию воды (III):



где $K_w = [OH^-] \cdot [H^+]$, а константа кислотной диссоциации АН равна

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = K_w \frac{[A^-]}{[AH][OH^-]}.$$

Запишем кинетическое уравнение для продукта реакции [P], предполагая первый порядок по АН:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[OH^-]^n[AH]. \quad (2.19)$$

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 $[AH]$. Для этого используем уравнение материального баланса и выражение для константы равновесия реакции ионизации:

$$[AH]_0 = [AH] + [A^-] + [P], \quad (2.20)$$

$$K_a = K_W \frac{[A^-]}{[AH][OH^-]}, \quad (2.21)$$

$$[A^-] = \frac{K_a}{K_W} [AH][OH^-] = K'_a [AH][OH^-], \quad (2.22)$$

где $K'_a = K_a / K_W$. Подставляя (2.22) в (2.20), получаем

$$[AH]_0 = [AH] + K'_a [AH][OH^-] + [P] = [AH] \left(1 + K'_a [OH^-] \right) + [P].$$

Отсюда следует, что

$$a) [AH] = \frac{[AH]_0 - [P]}{\left(1 + K'_a [OH^-] \right)}, \quad b) [A^-] = K'_a [OH^-] \frac{[AH]_0 - [P]}{\left(1 + K'_a [OH^-] \right)}. \quad (2.23)$$

Используя формулу (2.23a) исключаем из уравнения (2.19) концентрацию $[AH]$:

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot [OH^-]^n \cdot \frac{([AH]_0 - [P])}{1 + K'_a [OH^-]} = k \cdot \frac{[OH^-]^n}{1 + K'_a [OH^-]} \cdot ([AH]_0 - [P]).$$

Концентрация нитроанилина после окончания реакции $[P]_\infty$ равна начальной концентрации паранитроацетанилида $[AH]_0$. Поскольку в выбранных условиях опыта концентрация щёлочи достаточно велика и поэтому постоянна, можно ввести эффективную константу скорости k_{eff} и переписать уравнение (2.19) как

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{eff} \cdot ([P]_\infty - [P]), \quad (2.24)$$

$$k_{eff} = k \cdot \frac{[OH^-]^n}{1 + K'_a [OH^-]}. \quad (2.25)$$

После интегрирования получаем

$$\ln \left(\frac{[P]_\infty - [P]_0}{[P]_\infty - [P]} \right) = k_{eff} (t - t_0). \quad (2.26)$$

Здесь $[P]_0$, $[P]_\infty$ и $[P]$ – концентрация нитроанилина в начале реакции, в конце реакции и в текущий момент времени t . В этом эксперименте начальная концентрация нитроанилина равна нулю $[P]_0 = 0$.

Нетрудно показать (см. приложение к работе К-10), что сходные выражения получаются для оптической плотности раствора $D(\lambda)$ ⁴:

$$\boxed{\ln\left(\frac{D_\infty - D^0}{D_\infty - D}\right) = k_{eff}(t - t_0)}, \quad (2.27)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_{eff} \cdot (D_\infty - D), \quad (2.28)$$

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 (2.25), можно определить порядок реакции n . Предварительно нужно найти константу равновесия $K'_a = \frac{[A^-]}{[AH][OH^-]}$, используя зависимость оптической плотности раствора от концентрации щёлочи.

Аналогичная задача решалась при выполнении лабораторных работ С1–С3, 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 опыт-

⁴ 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.

ных данных к моменту времени $t = 0$, когда концентрация $[P] = 0$. При этом два уравнения (2.23) можно переписать в виде

$$[AH] = \frac{[AH]_0}{\left(1 + K'_a[OH^-]\right)}, \quad (2.29)$$

$$[A^-] = \frac{K'_a[AH]_0[OH^-]}{1 + K'_a[OH^-]}. \quad (2.30)$$

Обозначая толщину кюветы буквой l , записываем:

$$\begin{aligned} D_i^0 &= \varepsilon_{AH}[AH]l + \varepsilon_{A^-}[A^-]l = \varepsilon_{AH}\left([AH]_0 - [A^-]\right)l + \varepsilon_{A^-}[A^-]l, \\ D_i^0 &= \varepsilon_{AH}[AH]_0l + \left(\varepsilon_{A^-} - \varepsilon_{AH}\right)[A^-]l. \end{aligned}$$

Используя выражение (2.30) и обозначая $\left(\varepsilon_{A^-} - \varepsilon_{AH}\right)[AH]_0l$ буквой C , получаем:

$$\begin{aligned} D_i^0 &= \varepsilon_{AH}[AH]_0l + \left(\varepsilon_{A^-} - \varepsilon_{AH}\right)[AH]_0l \frac{K'_a[OH^-]}{1 + K'_a[OH^-]}, \\ D_i^0 &= D_\otimes + C \cdot \frac{K'_a[OH^-]}{1 + K'_a[OH^-]}, \\ D_i^0 - D_\otimes &= \Delta D = +C \cdot \frac{K'_a[OH^-]}{1 + K'_a[OH^-]}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Учтено, что $\varepsilon_{AH}[AH]_0l = D_\otimes$. Отсюда следует

$$\boxed{\frac{1}{\Delta D} = \frac{1}{C} + \frac{1}{C \cdot K'_a} \cdot \frac{1}{[OH^-]}}. \quad (2.32)$$

График, построенный в координатах $(1/\Delta D)$ от $(1/[OH^-])$ для серии опытов с различной концентрацией щёлочи, позволяет найти K'_a .

При использовании уравнения (2.27) для нахождения величин k_{eff} при каждой концентрации щёлочи необходимо определение 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 $70\text{--}80^\circ\text{C}$. 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 (2.28), 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 (2.27) или (2.28);
- K'_a , используя уравнение (2.32);
- порядок реакции по $[\text{OH}^-]$, применяя уравнение (2.25), преобразованное к виду

$$\ln\left(k_{eff}\left(1+K'_a[\text{OH}^-]\right)\right) = \ln(k) + n \ln[\text{OH}^-]. \quad (2.33)$$

В последнюю очередь по уравнению (2.25) находится истинная константа скорости k .

Экспериментальная часть

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- паранитроацетанилид;
- этиловый спирт (10 мл);
- 2 М раствор NaCl (300 мл, готовится лаборантом);
- 2 М раствор NaOH (100 мл, готовится лаборантом);
- мерные колбы: на 100 мл – 1 шт., на 50 мл – 8 шт.;
- пипетки: на 10 мл – 2 шт., на 20 мл – 1 шт.;
- спектрофотометр Shimadzu UVmini 1240 или иной;
- кварцевая или стеклянная кювета толщиной 1 см;
- секундомер;
- компьютер.

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 растворе-

ния навески (можно подогреть колбу на водяной бане до температуры не более 70 °C) 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 °C время записи можно выбрать ориентировочно 50 мин. Выполните коррекцию базовой линии. Описание порядка работы со спектрофотометрами дано в разд. 10.

Приготовление рабочих растворов. Запись кинетических кривых

Состав рабочих растворов № 1–7 для проведения кинетических измерений указан в табл. 2.1. Объём каждого рабочего раствора равен 50 мл.

Таблица 2.1

Состав рабочих растворов

Номер рабочего раствора	1	2	3	4	5	6	7	8
Объём раствора NaOH, мл	2,5	5	7,5	10	12,5	20	30	0
Объём раствора АН, мл	5	5	5	5	5	5	5	5
Объём 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 объёма ≈ 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 (2.29)–(2.31)).

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 (2.27) и/или (2.28). В последнем случае потребуется построить графики зависимости dD/dt от t и dD/dt от D .
3. Экстраполяцией зависимостей $D(t)$ к $t = 0$ найдите для каждого опыта начальные значения оптической плотности D_i^0 .
4. Вычислите $\Delta D = D_i^0 - D_{\otimes}$, т. е. вычтите оптическую плотность раствора, который не содержит щёлочи.
5. Постройте график зависимости $1/\Delta D$ от $1/[\text{OH}^-]$ (см. (2.32)). Определите K'_a , константу равновесия K_a и pK_a . ($K_a = K'_a \cdot K_W$).
6. Постройте зависимость $\ln(k_{eff}(1 + K'_a[\text{OH}^-]))$ от $\ln[\text{OH}^-]$ (см. уравнение (2.33)).
7. Рассчитайте порядок реакции по гидроксил-ионам n и константу скорости реакции k .

Контрольные вопросы к работе К-10

1. Схема механизма изучаемой реакции.
2. Цель работы. Какие величины необходимо определить при выполнении работы?
3. Вывод соотношения (2.26).
4. Вывод соотношения (2.27).
5. Зачем нужен рабочий раствор 8?
6. Приближённые методы решения системы кинетических уравнений для сложных реакций.
7. Интегральный и дифференциальный методы определения константы скорости.
8. Чему равна константа равновесия K_a ?
9. Чему равен порядок реакции по гидроксил-ионам n ?

Библиографический список к работе К-10

1. Pollack R. V., Bender M. L. The Alkaline Hydrolysis of p-Nitroacetanilide and p-Formylacetanilide // J. Am. Chem. Soc. Vol. 92. P. 7190, 1970.
2. Березин И. В., Клёсов А. А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. М.: Изд-во МГУ, 1976.

Приложение к работе К-10

Вывод соотношения (2.27)

Оптическая плотность раствора, в котором протекает реакция гидролиза АН, в момент времени t равна

$$\begin{aligned} D &= \varepsilon_p [P]l + \varepsilon_{AH} [AH]l + \varepsilon_{A^-} [A^-]l = \\ &= \varepsilon_p [P]l + \varepsilon_{AH} \frac{[AH]_0 - [P]}{\left(1 + K'_a [\text{OH}^-]\right)} l + \varepsilon_{A^-} K'_a [\text{OH}^-] \frac{[AH]_0 - [P]}{\left(1 + K'_a [\text{OH}^-]\right)} l = \\ &= \varepsilon_p [P]l + \left(\frac{\varepsilon_{AH}}{\left(1 + K'_a [\text{OH}^-]\right)} + \frac{\varepsilon_{A^-} K'_a [\text{OH}^-]}{\left(1 + K'_a [\text{OH}^-]\right)} \right) ([AH]_0 - [P])l = \\ &= \varepsilon_p [P]l + (E)([AH]_0 - [P])l = E[AH]_0 l + (\varepsilon_p - E)[P]l, \end{aligned}$$

где $E = \left(\frac{\varepsilon_{AH}}{\left(1 + K'_a [\text{OH}^-]\right)} + \frac{\varepsilon_{A^-} K'_a [\text{OH}^-]}{\left(1 + K'_a [\text{OH}^-]\right)} \right)$. Напомним, что $[P]$ – это

концентрация нитроанилина в момент времени t .

Из уравнения

$$D = E[AH]_0 l + (\varepsilon_p - E)[P]l$$

следует, что

$$[P] = \frac{D - E[AH]_0 l}{(\varepsilon_p - E)l}. \quad (2.34)$$

Связь величин $[P]$ и D , задаваемая уравнением (2.34), верна в любой момент времени t , в том числе при $t = 0$ и $t = \infty$. Поэтому, подставив выражение (2.34) в уравнение (2.26), получаем соотношение (2.27):

$$\ln \left(\frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D} \right) = k_{eff} (t - t_0),$$

которое и требовалось вывести.

3. ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ИОНАМИ. СОЛЕВОЙ ЭФФЕКТ

3.1. Уравнение Бренстеда – Бъеррума

Основное уравнение теории активированного комплекса в его термодинамической формулировке записывается как

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{1}{C_0^{n-1}} \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right), \quad (3.1)$$

где k – константа скорости, 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 :

$$\Delta_S G_i = RT \ln \gamma_i. \quad (3.2)$$

В результате в выражении для константы скорости бимолекулярной реакции появляется дополнительный сомножитель:

$$k = \left[\frac{k_B T}{h} \frac{1}{C_0} \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right) \right] \cdot \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \right) = k_0 \cdot \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \right), \quad (3.3)$$

где k_0 – константа скорости реакции в среде, для которой коэффициенты активности исходных частиц и активированного комплекса равны единице.

Соотношение (3.3), известное как *уравнение Бренстеда – Бъеррума*, сводит задачу учёта влияния среды к определению коэффициентов активности исходных веществ и активированного комплекса. В случае растворов электролитов основными учитывающими 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 – Хюкеля:

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}, \quad I = \frac{1}{2} \sum_j C_j z_j^2, \quad (3.4)$$

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 °C. Суммирование по j ведётся по произведениям концентраций на заряды всех ионов, присутствующих в растворе.

Применение уравнений (3.3) и (3.4) для случая взаимодействия в растворе двух ионов с учётом того, что заряд активированного комплекса принимается равным $z_1 + z_2$, приводит к выражению

$$\lg k = \lg k_0 + 2z_1 z_2 A \sqrt{I} \approx \lg k_0 + z_1 z_2 \sqrt{I}. \quad (3.5)$$

Следует отметить, что уравнение (3.4) 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:

$$\lg \gamma_i = -\frac{z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}. \quad (3.6)$$

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 °C произведение aB близко к 1 М^{-1/2}. Зависимость, описываемая уравнением (3.6), называется *вторым приближением теории Дебая – Хюккеля*.

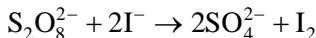
С учётом (3.6) уравнение Бренстеда – Бъеррума (3.3) можно представить в следующем виде:

$$\lg k = \lg k_0 + \frac{z_1 z_2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (3.7)$$

Уравнение (3.7) выполняется в ряде случаев до значений ионной силы порядка 1 моль/л.

3.2. 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) $S_2O_8^{2-} + I^- \rightarrow \dot{S}O_4^- + SO_4^{2-} + \dot{I}$ (медленно),
- 2) $\dot{S}O_4^- + I^- \rightarrow SO_4^{2-} + \dot{I}$ (быстро),
- 3) $\dot{I} + \dot{I} \rightarrow I_2$ (быстрая рекомбинация).

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 реагирующих частиц.

Экспериментальная часть

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- мерные колбы на 50 мл – 4 шт.;
- мерная колба на 200 мл;
- микропипетка;
- мерные пипетки на 2 и 5 мл;
- мерная бюретка на 20–25 мл;
- стеклянные палочки для перемешивания – 2 шт.;
- спектрофотометр;
- оптическая кварцевая кювета толщиной 1 см.

Для проведения работы готовят следующие исходные растворы:

- 1) 0,13 М раствор KI – 50 мл;
- 2) 0,13 М раствор $K_2S_2O_8$ – 50 мл;
- 3) 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. Описание работы со спектрофотометрами приведено в разд. 10.

Температура проведения реакции указывается преподавателем. Удобнее всего проводить реакцию при комнатной температуре, в этом случае все измерения необходимо провести за одно занятие.

Приготовление рабочих растворов и начало измерений

Непосредственно перед проведением измерения оптической плотности в колбу на 50 мл добавляют:

- 1) 1,0 мл раствора KJ;
- 2) 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 кюветы – 1 см). Устанавливают кювету с раствором в кюветное отделение спектрофотометра и добавляют при перемешивании стеклянной палочкой 120 мкл персульфата калия. Раствор добавляют с помощью микропипетки. Сразу после этого начинают запись изменения 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 . Обратите внимание на её размерность.

При протекании реакции на небольшую глубину и одинаковых начальных условиях всех опытов (за исключением концентрации KCl) 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. 3.1 и 3.2.

Таблица 3.1

Исходные растворы. Концентрации персульфата калия и йодида калия равны _____ и _____ моль/л

Раствор №	Добавлено KCl, мл	Концентрация KCl, моль/л	I
1	0		
2	2		
...	...		

Таблица 3.2

Результаты измерений

№ опыта	KCl, моль/л	k произв. ед.	I	$\lg(k/k_0)$	\sqrt{I}
1					
2					
...					

Завершение измерений

После окончания записи распечатайте полученные кинетические кривые. Посмотрите ещё раз внимательно описание работы со спектрофотометрами. Для обработки данных нужно использовать результаты, сохранённые в формате ASCII (расширение .csv). При работе со спектрофотометром Shimadzu UVmini 1240 потребуется перенести данные из памяти спектрофотометра в компьютер. Эта процедура описана в разд. 10.

Обработка результатов измерений

Постройте график зависимости $\lg(k)$ от \sqrt{I} . Постройте график, соответствующий второму приближению теории Дебая – Хюкеля. Из вида графика сделайте вывод о применимости первого и второго приближения теории.

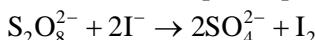
Используя эти графики, рассчитайте произведение зарядов реагирующих частиц. Сравните полученное значение с ожидаемым, сделайте вывод о справедливости предполагаемого механизма реакции.

3.3. 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. 3.1 данной главы и вводную часть описания работы К-11.

Целью работы К-12 является экспериментальное определение произведения зарядов частиц, взаимодействующих в лимитирующей стадии реакции.

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 $S_2O_8^{2-}$, b и $(b - 2x)$ – начальная и текущая концентрации I^- , n_a и n_b – порядки реакции по соответствующим веществам. Тогда

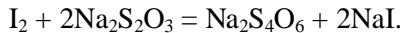
$$W = k(a - x)^{n_a} (b - 2x)^{n_b}.$$

Ясно, что при фиксированном x и постоянных a и b

$$W = k \cdot const.$$

Поскольку в формулы (3.5) и (3.7) 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 t , когда начинается окрашивание раствора, будет соответствовать одно и то же значение глубины реакции x , а скорость реакции будет обратно пропорциональна t :

$$W_0 \sim k \sim \frac{1}{t}.$$

Экспериментальная часть

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- 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.;

Используют следующие готовые исходные растворы:

- 1) 0,01 М раствор $Na_2S_2O_3$;
- 2) 0,13 М раствор $K_2S_2O_8$ – 50 мл;
- 3) раствор крахмала;
- 4) 0,2 М раствор KCl – 200 мл;
- 5) 0,13 М раствор KI – 50 мл.

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, $Na_2S_2O_3$) – по 1 мл;
- раствор 5 (калий йодистый, KJ) – по 4 мл;
- раствор 3 (крахмал) – по 2 мл;
- раствор 4 (KCl) – 0 до 20 мл в соответствии с табл. 3.3;
- воду до общего объёма примерно 45 мл (не до метки!).

Таблица 3.3

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 ($K_2S_2O_8$). После добавления $K_2S_2O_8$ 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 KCl 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. 3.4.

Таблица 3.4

Обработка результатов измерений

№ опыта	t	W_0	$\lg(W_0)$	\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 – Хюкеля. При наличии отклонения графика от линейности при высоких концентрациях необходимо применить второе приближение теории.

Обработка результатов проводится с использованием в качестве анаморфозы уравнения Бренстеда – Бьееррума в виде (3.5) или (3.7).

Рассчитать произведение зарядов реагирующих частиц. Учитывая величину и знак этого произведения, сделать вывод о справедливости предполагаемого механизма реакции.

3.4. 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].

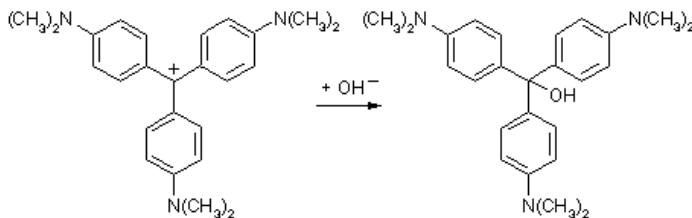


Рис. 3.1. Взаимодействие красителя кристаллического фиолетового со щёлочью

Изучаемая бимолекулярная реакция, протекающая в условиях значительного избытка щёлочи, имеет псевдопервый порядок:



$$-\frac{d[\text{R}^+]}{dt} = k_2 [\text{R}^+] [\text{OH}^-].$$

Если $[\text{OH}^-] \gg [\text{R}^+]$, то $k_2[\text{OH}^-] = k_1 \approx \text{const}$:

$$\ln \frac{[\text{R}^+]_0}{[\text{R}^+]} = k_2 [\text{OH}^-] t = k_1 t.$$

Если продукт реакции не поглощает свет на рабочей длине волны, для оптической плотности раствора получаем:

$$\ln \frac{D_0}{D} = k_2 [\text{OH}^-] t. \quad (3.8)$$

Экспериментальная часть

Для выполнения работы необходимы:

- 100 мл раствора $5 \cdot 10^{-4}$ М красителя I или II;
- 200 мл раствора $5 \cdot 10^{-2}$ М NaOH;
- 250 мл раствора 1,0 М Na_2SO_4 ;
- спектрофотометр;
- секундомер.

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. 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. 3.5. Значение D_0 определите в параллельном опыте с пробой, приготовленной аналогично, но без добавления щёлочи.

Таблица 3.5

Данные опытов

№ опыта	t , мин	D	$[\text{OH}^-]$, М	$\ln(D_0/D)$	I , М	\sqrt{I}

Опыты 2–4. Повторите опыт, последовательно добавляя вместо 10 мл раствора NaOH 12, 16, 20 мл раствора NaOH. Используя уравнение (3.8), постройте зависимости $\ln(D_0/D)$ от времени, определите значения k_1 при разных концентрациях щёлочи. Постройте зависимости $\ln(k_1)$ от $\ln[\text{OH}^-]$, подтвердите первый порядок реакции

по щёлочи. Рассчитайте для каждого значения $[OH^-]$ величину истинной константы скорости k_2 , найдите среднее значение k_2 .

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 таблицу, постройте зависимости $\ln(D_0/D)$ от времени, определите значения k_1 и k_2 .

Вычислите значения ионной силы I растворов в опытах 5–9. Постройте зависимость $\ln(k_2)$ от \sqrt{I} , экстраполируя $\ln(k_2)$ к $\sqrt{I} = 0$, найдите значение k_2 при нулевой ионной силе. Сделайте вывод о выполнении первого и второго приближения теории Дебая – Хюккеля в данном случае.

Рассчитайте произведение зарядов реагирующих частиц, используя уравнения Бренстеда – Бъеррума в виде (3.5) или (3.7). Учитывая величину и знак этого произведения, сделайте вывод о справедливости предполагаемого механизма реакции.

Контрольные вопросы к работам К-11–К-13

1. Влияние среды на скорость элементарной химической реакции. Первичный солевой эффект.
2. Объясните с точки зрения теории о влиянии среды на скорость химической реакции полученные результаты. 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 (3.4), если в нём вместо десятичного логарифма написать натуральный логарифм?
6. Выведите уравнение (3.5) исходя из уравнений (3.3) и (3.4).

Библиографический список к работам К-11–К-13

1. Гамметт 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.

4. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

4.1. 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, показан на рис 4.1. Первоначально протекает обратимая стадия образования σ -комплекса, который во второй стадии взаимодействует с основанием В, что приводит к появлению продукта азосочетания $\text{Ar}_1\text{N}=\text{NAr}_2^-$ и протонированной формы основания BH^+ .

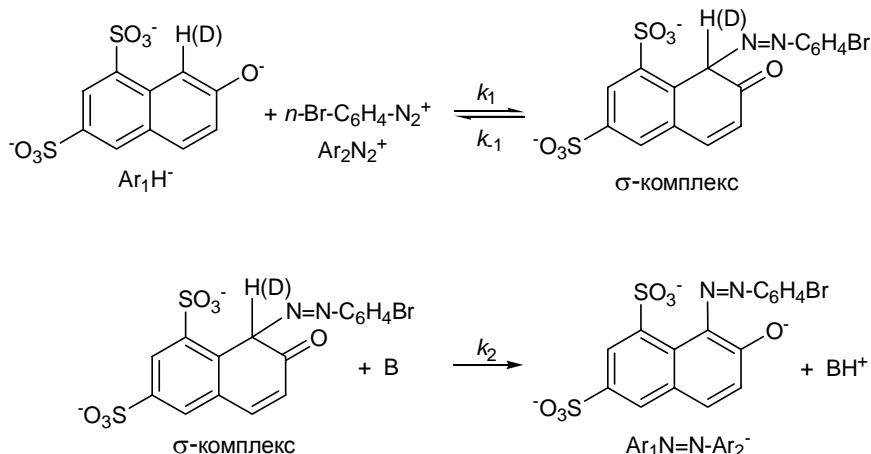


Рис. 4.1. Механизм реакции азосочетания. Основание В – γ -пиколин

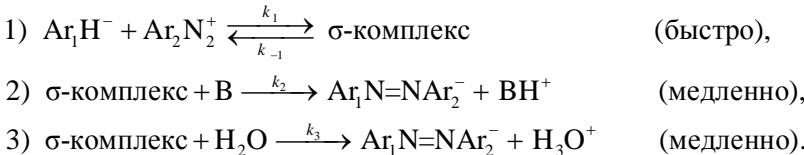
В данной работе в качестве основания берётся γ -пиколин. Дополнительное образование продукта происходит в небольшой степени за счёт взаимодействия σ -комплекса с водой.

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.

Работа К-14А. Изучение кинетики реакции азосочетания

Целью лабораторной работы является расчёт эффективной константы скорости суммарной реакции k_{eff} , а также эффективных констант скорости образования продукта по реакции с γ -пиколином k'_2 и по реакции с водой k'_3 . С привлечением литературных данных может сделана оценка константы скорости k_1 .

Реакцию азосочетания проводят в буферном растворе при $pH = 7$. Перепишем схему реакции 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:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\sigma]}{[\text{Ar}_1\text{H}^-][\text{Ar}_2\text{N}_2^+]}. \quad (4.1)$$

Отсюда

$$[\sigma] = \frac{k_1 \cdot [\text{Ar}_1\text{H}^-][\text{Ar}_2\text{N}_2^+]}{k_{-1}}. \quad (4.2)$$

В случае, если реакционная система содержит два основания (вода и γ -пиколин), суммарная скорость образования продукта в стадиях 2 и 3 равна:

$$W = \frac{d[\text{Ar}_1\text{N}=\text{NAr}_2^-]}{dt} = k_3[\text{H}_2\text{O}][\sigma] + k_2[\text{B}][\sigma], \quad (4.3)$$

$$\frac{d[\text{Ar}_1\text{N}=\text{NAr}_2^-]}{dt} = \left(\frac{k_1 k_3}{k_{-1}} [\text{H}_2\text{O}] + \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{B}] \right) \cdot [\sigma]. \quad (4.4)$$

Выражение (4.4) можно переписать как

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{Ar}_1\text{N}=\text{NAr}_2^-]}{dt} &= \left(k'_3 + \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{B}] \right) [\text{Ar}_1\text{H}^-] [\text{Ar}_2\text{N}_2^+], \\ \frac{d[\text{Ar}_1\text{N}=\text{NAr}_2^-]}{dt} &= k_{\text{eff}} [\text{Ar}_1\text{H}^-] [\text{Ar}_2\text{N}_2^+],\end{aligned}\quad (4.5)$$

где k_{eff} – эффективная константа скорости реакции, которую предстоит определить из эксперимента. Учтено, что концентрация воды постоянна, а концентрацию $[\text{B}]$ можно считать приблизительно постоянной на начальных участках кинетических кривых при небольших степенях превращения:

$$k_{\text{eff}} = k'_3 + \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{B}] = k'_3 + k'_2 [\text{B}]. \quad (4.6)$$

Кинетику реакции изучают спектрофотометрически по скорости образования продукта $\text{Ar}_1\text{N}=\text{NAr}_2^-$, имеющего жёлтую окраску.

Пусть x – текущая концентрация $[\text{Ar}_1\text{N}=\text{NAr}_2^-]$, a – начальная концентрация соли 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты $[\text{Ar}_1\text{H}^-]$, c – начальная концентрация диазосоли $[\text{Ar}_2\text{N}_2^+]$. Используя эти обозначения, запишем уравнение (4.5) в виде

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{eff}} (a - x)(c - x).$$

Решая уравнение, получаем

$$\frac{1}{(a - c)} \cdot \ln \frac{1 - x/a}{1 - x/c} = k_{\text{eff}} t. \quad (4.7)$$

Построив зависимость (4.6) константы k_{eff} от концентрации николина $[\text{B}]$, 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 .

Экспериментальная часть

Для выполнения лабораторной работы К-14А необходимы:

- 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты дикалиевая соль (торговое название – Г-соль);
- Г-соль дейтерированная (для работы К-14Б);
- пара-броманилин;
- нитрит натрия;
- γ -пиколин (м. м. 93,13);
- 1 N раствор HCl;
- буферный раствор ($\text{pH} = 7,0$);
- ёмкость со снегом или тающим мелким льдом;
- 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;
- спектрофотометр на видимую область (“UV-mini-1240 Shimadzu” или иной), стеклянные или кварцевые кюветы на 1 см.

В работе используют следующие готовые растворы.

1. *Буферный раствор*, $\text{pH} = 7,0$.

Состав в г на 1 л воды: 0,78 NaH_2PO_4 + 7,1 Na_2HPO_4 + 3,73 KCl.

2. *Раствор Г-соли*: 0,05 М в буферном растворе.

Навеску Г-соли 1,9 г растворяют в буферном растворе в мерной колбе на 100 мл.

3. *Раствор γ -пиколина*: 0,05 М в буферном растворе.

Студенты готовят следующие растворы:

4. *Раствор нитрита натрия*: 0,035 г NaNO_2 в 10 мл воды в стаканчике (используется при приготовлении диазониевого раствора).

5. *Диазониевый раствор* 0,02 М в воде готовят при $T = 0\text{--}5^\circ\text{C}$.

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, при использовании стеклянных пипеток необходимо пользоваться грушей. 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, как показано в видеофильме к этой работе. Задать время регистрации 10 мин, интервал между точками 5 с, длину волны 425 и/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 1 см кювету, 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. При работе со

спектрофотометром “Shimadzu” нужно учитывать, что результаты первоначально сохраняются только в памяти прибора. Их нужно перенести в компьютер, преобразовать в формат ASCII и сохранить в виде таблицы. Процедура переноса данных описана в инструкции (см. разд. 10) и показана в видеофильмах к работам К-15, К-16.

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 начальная 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 (4.7) можно переписать как

$$\frac{1}{(a - c)} \cdot \ln \frac{D_\infty - D(c/a)}{D_\infty - D} = k_{eff} t. \quad (4.8)$$

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 4.1

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 (4.8). Значение левой части этого уравнения можно вычислять в программе Excel или непосредственно в программе Origin. Некоторые пояснения даны в описании к работе К-4, где строится аналогичный график (см. стр. 20, 21).

Рассчитанные значения k_{eff} занести в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Данные для расчёта k'_2 и k'_3

[B], М	k_{eff} , М ⁻¹ с ⁻¹

Построить график зависимости k_{eff} от [B]. Используя уравнение (4.6), определить константу $k'_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ и оценить значение k'_3 . Найти константу k_1 , учитывая, что $k_2/k_{-1} = 2,5 \text{ M}^{-1}$.

В отчёте должны быть приведены начальные концентрации реагентов a и c , значение D_∞ , исходные кинетические кривые в координатах $D - t$ (можно в электронном виде), линейные анаморфозы в координатах уравнения (4.8), график зависимости k_{eff} от [B], а также рассчитанные значения констант скорости k'_2 , k'_3 и k_1 .

Экспериментальные данные на графиках следует показывать символами, а линейные аппроксимации – сплошными линиями.

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 Г-солью, проводя его при наибольшей концентрации пиколина из использованных в серии опытов с обычной Г-солью.

Целью лабораторной работы является определение величины кинетического изотопного эффекта при изотопном замещении в молекулах Ar_1H^- в положении, показанном на рис. 4.1. Для этого необходимо измерить эффективные константы скорости k_{eff}^H и k_{eff}^D .

Для выполнения лабораторной работы необходимо такое же оборудование и такие же исходные растворы, как и при выполне-

нии работы К-14А. Обратите внимание, что дейтерированная Г-соль вносится в рабочий раствор в сухом виде, а не в виде раствора.

Порядок выполнения работы

Выполняют лабораторную работу К-14А с обычной Г-солью, затем проводят один опыт с дейтерированной Г-солью.

Опыт с дейтерированной Г-солью

В мерную колбу на 25 мл вносят 0,019 г дейтерированной Г-соли.

Наливают 15–20 мл буферного раствора, перемешивают.

Добавляют 3,0 мл раствора γ -пиколина, перемешивают.

Добавляют 1 мл диазониевого раствора.

Включают запись кинетической кривой на спектрофотометре.

Доводят буфером до метки, тщательно перемешивают с закрытой пробкой, ополаскивают этим раствором кювету, заполняют её на 3/4, закрывают крышкой и начинают кинетические измерения.

От момента приливания диазониевого раствора до начала измерения должно пройти не более одной минуты.

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. 4.1. Построить график в координатах уравнения (4.8), 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.

В отчёте должны быть приведены начальные концентрации реагентов a и c , значение D_∞ , исходные кинетические кривые в координатах $D - t$, линейные анаморфозы в координатах уравнения (4.8), график зависимости k_{eff}^H от $[B]$, а также измеренное значение КИЭ.

Кинетический изотопный эффект (теория)

Если в молекуле реагирующего вещества заменить один из атомов на его изотоп, то константа скорости реакции изменится. Это явление называется кинетическим изотопным эффектом (КИЭ). Величина КИЭ при замещении протия (Н) 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.

В случае бимолекулярной реакции константа скорости равна

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{1}{C_0} \cdot \frac{q^\neq}{q_\sigma q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right); \quad q = q_{\text{tr}} \cdot q_{\text{rot}} \cdot q_{\text{vib}}, \quad (4.9)$$

где k – константа скорости ($\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$), k_B – постоянная Больцмана, C_0 – стандартная концентрация (1 М), q^\neq – статсумма активированного комплекса, q_σ и q_B – статсуммы реагентов, E_0 – истинная энергия активации. Индексы q_{tr} , q_{rot} и q_{vib} относятся к поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы.

В данном случае нас интересует изотопный эффект во второй стадии реакции, где происходит разрыв связи С–Н в σ -комплексе. Очевидно, что при изотопном замещении С–Н на С–D практически не меняются массы и моменты инерции σ -комплекса и активированного комплекса [$\sigma\cdots\text{B}$]. Поэтому при расчёте КИЭ сократятся поступательные и вращательные статсуммы σ -комплексов и основания В, а также поступательные и вращательные статсуммы активированных комплексов:

$$\left[\left(\frac{q^\neq}{q_\sigma q_B} \right)_{\text{tr}}^H \middle/ \left(\frac{q^\neq}{q_\sigma q_B} \right)_{\text{tr}}^D \right] = 1; \quad \left[\left(\frac{q^\neq}{q_\sigma q_B} \right)_{\text{rot}}^H \middle/ \left(\frac{q^\neq}{q_\sigma q_B} \right)_{\text{rot}}^D \right] = 1.$$

Из всей комбинации колебательных статсумм, несомненно, сохранится отношение статсумм, относящееся к колебаниям разываемых связей С–Н и С–D, которые превращаются в движение по координате реакции и отсутствуют в активированном комплексе:

$$\left(\frac{q_\sigma^D}{q_\sigma^H} \right)_{\text{vib}} = \frac{1 - \exp(h\nu_{\text{C-H}} / kT)}{1 - \exp(h\nu_{\text{C-D}} / kT)}.$$

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 C–H и C–D, т. е. экспоненциальный член уравнения (4.9):

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp(-(E_{0H} - E_{0D}) / RT).$$

На рис. 4.2 показан типичный вид зависимости энергии системы от длины связи C–H. Будем считать, что изотопное замещение не изменяет ни эту зависимость, ни глубину потенциальной ямы A.

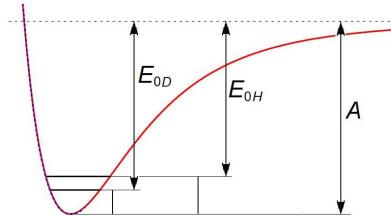


Рис. 4.2. Профиль потенциальной энергии и положение уровня нулевых колебаний для связей C–H и C–D. По оси X отложено расстояние C–H(D)

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 $k_D < k_H$:

$$\begin{aligned} \frac{k_H}{k_D} &= \exp[-(E_{0H} - E_{0D}) / RT] = \exp\left[-\left(\frac{A - (hv_H)/2}{k_B T}\right) + \left(\frac{A - (hv_D)/2}{k_B T}\right)\right] = \\ &\exp\left[\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{k_B T} \cdot (v_H - v_D)\right] = \exp\left[\frac{1}{2} \cdot \frac{h \cdot v_H}{k_B T} \cdot \left(1 - \frac{v_D}{v_H}\right)\right]. \\ \frac{k_H}{k_D} &= \exp\left[\frac{1}{2} \cdot \frac{h \cdot c \cdot v_H}{k_B T} \cdot \left(1 - \frac{v_D}{v_H}\right)\right]. \end{aligned}$$

Учтено, что положение линий в ИК-спектрах принято приводить не в с^{-1} , а в см^{-1} , т. е. указывать не частоты колебаний v , а волновые

числа ν . Для колебания С–Н $\nu \approx 2800 \text{ см}^{-1}$. При $T = 300 \text{ К}$ $\frac{k_B T}{h} \approx 0,6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $\frac{k_B T}{c \cdot h} \approx 200 \text{ см}^{-1}$, $\frac{\nu_D}{\nu_H} \approx \frac{\sqrt{m_H}}{\sqrt{m_D}} \approx \frac{1}{\sqrt{2}}$. Поэтому

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{2800}{200} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right] = \exp [14 \cdot (0,15)] \approx 8.$$

Написанные выше выражения являются приближёнными и дают верхнюю оценку ожидаемой величины изотопного эффекта.

4.2. 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.

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.

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 (23800 см⁻¹).

При выполнении работы используются: вакуумная установка; спектрофотометр UV-mini-1240 Shimadzu (или аналогичный); газовая кювета с длиной оптического пути 100 мм.

Экспериментальная часть

Перед началом работы необходимо познакомиться с устройством вакуумной установки и спектрофотометра и посмотреть видеофильм к этой работе. Порядок работы со спектрофотометром указан в инструкции на рабочем месте. Включение и выключение

спектрофотометра и вакуумной установки производятся лаборантом. Схема вакуумной установки и порядок работы с ней приведены в инструкции на рабочем месте и показаны в видеофильме к этой работе.

Работа с вакуумной установкой разрешена только под непосредственным контролем лаборанта или преподавателя.

Заполнение кюветы оксидом азота

При помощи переходника подсоединить кювету к вакуумной установке, откачать кювету и установку до остаточного давления $5 \cdot 10^{-2}$ тор и закрыть откачку. Перекрыть кран, который стоит между двумя коленами дибутилфталатного манометра (ДБФ-манометра), осторожно напустить NO из стеклянного баллона в гребёнку и кювету до давления ~ 100 мм ДБФ, давление записать. Здесь и далее указано давление в мм, измеренное по манометру с дибутилфталатом⁵. Если набранное давление оказалось существенно больше 100 мм, избыток NO можно откачать. Закрыть кран на кювете, открыть кран на ДБФ-манометре, откачать установку, закрыть кран перед переходником, отсоединить кювету, заполненную NO.

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 определённого давления около 100 мм по ДБФ, затем впустить в кювету воздух до атмосферного давления и подождать 5–7 мин. Оксид азота количественно 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, как указано в разд. 10. Установить рабочую длину волны 421 нм, установить время записи кинетики 900 с. Поместить кювету, заполненную NO, в кюветное отделение. Закрыть кюветное отделение. Нажать на спектрофотометре кнопку *AUTO ZERO*.

⁵ Плотность дибутилфталата равна 1,05 г/см³.

После звукового сигнала запустить регистрацию кинетики, не впуская 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.

Для сохранения кинетической кривой нажать на панели спектрофотометра клавишу F4 (SavCurve), далее нажать F2 (Save), затем кнопку, соответствующую номеру файла. Например, сохраняя первую кинетику, нажать цифру 1 и *ENTER*. Ввести имя файла. Буквы вводить, выбирая их из списка, а цифры – с панели. Ввод имени заканчивается нажатием клавиши F1 (End).

Для подготовки к переносу данных в компьютер нажать несколько раз на панели спектрофотометра клавишу *RETURN*, перейти в окно *Mode Menu* и нажать на клавишу F3 (FileTrns).

Запустить с рабочего стола компьютера программу UV Data Manager (UV Dt Man) и перенести данные, как показано в видеофильме к этой работе.

Повторить опыт ещё раз при начальном давлении NO примерно 70 или примерно 130 мм.

Для определения порядка реакции по кислороду нужно сделать опыт при начальном давлении NO 100 мм, но используя для его окисления не воздух, а газовую смесь с иным соотношением O₂/N₂ или чистый кислород. Выполните этот опыт с помощью преподавателя или лаборанта.

Определение порядка реакции и константы скорости

Для построения графиков рекомендуется программа Origin. В программе имеются возможности предварительной обработки данных. Краткое описание программы есть на рабочем месте и показано в видеофильмах. Если для обработки данных используется Excel, то для построения графиков рекомендуется получившуюся таблицу (книгу) перенести в Origin.

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, пока шла регистрация, но реакцию ещё не запустили,

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 нужно вычесть 10 с – время до напуска воздуха в кювету.

Чтобы подтвердить предположение, что реакция имеет второй порядок по оксиду азота, нужно построить анаморфозу:

$$\frac{C_{NO}^0}{C_{NO}} - 1 = 2k_{\text{эфф}} \cdot C_{NO}^0 \cdot t.$$

Начальная концентрация NO известна. Вместо отношения C_{NO}^0 / C_{NO} в формулу можно подставить отношение $C_{NO_2}^\infty / (C_{NO_2}^\infty - C_{NO_2})$.

В результате её можно записать как

$$\frac{C_{NO_2}^\infty}{C_{NO_2}^\infty - C_{NO_2}} - 1 = 2k_{\text{эфф}} \cdot C_{NO}^0 \cdot t,$$

или как

$$\frac{C_{NO_2}}{C_{NO_2}^\infty - C_{NO_2}} = 2k_{\text{эфф}} \cdot C_{NO}^0 \cdot t,$$

где $k_{\text{эфф}} = k_3 \cdot C_{\text{кисл}}$, k_3 – истинная константа скорости третьего порядка, $C_{\text{кисл}}$ – концентрация кислорода.

В левой части равенства можно заменить отношение концентраций отношением оптических плотностей. Получаем

$$\frac{D}{D^\infty - D} = 2k_{\text{эфф}} \cdot C_{NO}^0 \cdot t,$$

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 $k_{\text{эфф}}$.

Для сравнения постройте также анаморфозу первого порядка:

$$\ln\left(\frac{C_{NO}^0}{C_{NO}}\right) = k_{\text{набл}} \cdot t,$$

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 реакции равна $W = -\frac{dC_{NO}}{dt} = \frac{dC_{NO_2}}{dt}$.

В программе Origin можно вычислить производную, выбирая **Analysis > Calculus > Differentiate** или **Diff/Smooth**. В результате на экране появится график зависимости W от t , который не нужен, но, кроме того, результаты дифференцирования отобразятся в новой колонке, добавленной в окне Worksheet⁶. Необходимо построить график зависимости $\ln(W)$ от $\ln(C_{NO})$, вычислив предварительно логарифмы от полученной производной и текущей концентрации NO. Для расчёта порядка реакции можно не вычислять в явном виде концентрацию NO, а использовать пропорциональную ей величину $(D^\circ - D)$. Хотя не исключено, что вероятность запутаться в расчётах будет меньше, если концентрацию NO всё-таки вычислить.

Чтобы построить график $\ln(W)$ от $\ln(D^\circ - D)$, щёлкните по кнопке **Plot** и выберите **Scatter**. Сопоставьте соответствующим колонкам символы « X » и « Y », для этого щёлкните один раз по имени колонки, затем по кнопке $\leftrightarrow X$ или $\leftrightarrow Y$, после этого нажмите **OK**. Чтобы провести прямую методом МНК, нажмите **Analysis** и **Fit linear**. Измените надписи по осям, щёлкнув по ним правой кнопкой.

После нахождения порядка реакции найдите из анаморфозы константу скорости $k_{\text{эфф}}$. Поскольку $k_{\text{эфф}} = k_3 \cdot C_{\text{кисл}}$ и концентрация кислорода в воздухе известна ($\sim 21\%$), не составляет труда найти истинную константу скорости третьего порядка k_3 . Для определения порядка реакции по кислороду нужно использовать для окисления NO газовые смеси с различным содержанием кислорода.

Теоретический расчёт константы скорости k_3

Рассчитайте константу скорости реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ по теории активированного комплекса, считая, что $E_0 = 0$, и предполагая структуру активированного комплекса максимально облегчающую расчёт, например, циклическую или линейную. Сравните

⁶ Сказанное относится к версии Origin 5.0. В других версиях колонка с результатом дифференцирования может быть расположена иначе.

рассчитанное значение k_3 со значением, определённым опытным путём.

Контрольные вопросы к работам К-14А, К-14Б и К-15

1. Основное уравнение теории активированного комплекса в статистической формулировке.
2. Объясните, как выводится основное уравнение теории активированного комплекса. Математические выкладки делать не требуется, поясните общую схему вывода.
3. Быстрый способ грубой оценки величины стерического фактора для реакций в газовой фазе.
4. Почему наблюдаемая энергия активации реакции окисления NO кислородом является отрицательной величиной?
5. Что такое кинетический изотопный эффект (КИЭ)?
6. Оцените максимально возможное значение КИЭ. Какова при этом природа возникновения КИЭ?
7. Какое значение КИЭ можно ожидать в реакции, изучаемой в данной работе?

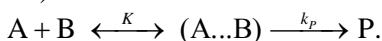
Библиографический список к работам К-14А, К-14Б и К-15

1. *Исаакс Н.* Практикум по физической органической химии. М.: Мир, 1972.
2. *Уманский С. Я.* Теория элементарных химических реакций. Долгопрудный: Издат. дом «Интеллект», 2009.
3. *Zollinger H.* Kinetische Wasserschoffisotopeneffekte und allgemeine Basenkatalyse der Azokupplung // Helv. Chimica Acta. Vol. 38. № 6. P. 1597–1616, 1955.

Приложение к работам К-14А, К-14Б и К-15

Основное уравнение теории активированного комплекса

Теория активированного комплекса исходит из следующей модели. Исходная частица (в случае мономолекулярной реакции) или частицы (в случае би- или тримолекулярной реакции) по пути к продукту проходят через состояние, называемое активированным комплексом (A...B):



Скорость рассматриваемой реакции равна

$$W = k_2[A][B] = k_p[A...B] = k_p K[A][B]. \quad (4.10)$$

Константа скорости k_2 может быть найдена как

$$k_2 = k_p K.$$

Константа равновесия K может быть рассчитана методами статистической физики:

$$K_N = \frac{q_{A...B}}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (4.11)$$

$$k_2 = k_p \frac{q_{A...B}}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (4.12)$$

где q_i – статсуммы, E_0 – разность энергий нулевых колебаний. Выделение экспоненциального члена позволяет рассчитывать колебательные статсуммы по формуле

$$q_{vib} = \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\nu}{k_B T}\right)\right)^{-1}.$$

Остаётся оценить величину k_p , и задача решена.

Прежде чем двинуться дальше, необходимо устраниТЬ вкравшуюся ошибку. Мы не учли, что константы равновесия в выражениях (4.10) и (4.11) различны. В выражение (4.10) входит константа K_C , а в выражение (4.11) – K_N . Если считать, что концентрация выражена в молекулах/см³, то правильно записанное выражение (4.12) выглядит как

$$k_2 = k_p \frac{(q_{A...B}/V)}{(q_A/V)(q_B/V)} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (4.13)$$

т. е. «статсуммы» в формуле (4.12) – это не статсуммы, а статсуммы, делённые на объём. Поскольку любая частица имеет три поступательные степени свободы, достаточно разделить на объём именно поступательные статсуммы каждой частицы и считать, что

$$q_{tr} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}. \quad (4.14)$$

По сложившейся традиции принято записывать выражение для константы скорости реакции в виде (4.12), а не (4.13), но поступа-

тельные статсуммы рассчитывать по формуле (4.14). В этом случае они имеют размерность [1/объём].

Вклад от одной из степеней свободы активированного комплекса должен быть рассмотрен особо. Речь идёт о степени свободы, которая соответствует движению вдоль координаты реакции. Что это такое – проще всего понять на примере мономолекулярной реакции распада молекулы с разрывом одной слабой связи:



Колебание по слабой связи A–B превращается в поступательное движение двух фрагментов, образовавшихся при распаде. Обозначим колебательную статсумму этой особой степени свободы активированного комплекса символом q , а всю остальную статсумму активированного комплекса – q^* . Колебательная статсумма, при условии что частота колебания достаточно мала, может быть рассчитана как

$$q_{vib} = \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right)^{-1} = \left(1 - 1 + \frac{h\nu}{k_B T} \right)^{-1} = \frac{k_B T}{h\nu},$$

где k_B – постоянная Больцмана. Поэтому для мономолекулярной реакции формула, аналогичная формуле (4.12), запишется как

$$k_1 = k_p \frac{q \cdot q^*}{q_{AB}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = k_p \frac{k_B T}{h\nu} \frac{q^*}{q_{AB}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right).$$

Если допустить, что обратная частота колебаний ν^{-1} слабой связи A–B есть константа скорости её распада k_p , то задача решена:

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} \frac{q^*}{q_{AB}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right).$$

Для бимолекулярной реакции получается похожее выражение:

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} \frac{q^*}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right).$$

Приведённое пояснение логики вывода основного уравнения теории активированного комплекса не претендует на строгость, но зато умещается на двух страницах формата А5.

5. АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

5.1. Работа К-16. Окисление щавелевой кислоты перманганатом калия. (Спектрофотометрия)

Автокатализом называется явление, когда каталитическое действие на реакцию оказывает какой-либо из её продуктов. Для автокатализической 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 развиться по автокатализитическому 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, без участия катализатора.

В простейшем случае автокатализического превращения



катализируемого продуктом B скорость образования продукта 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:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k \cdot ([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 + x). \quad (5.1)$$

Уравнение такого же вида получается в случае, если никакой затравки в систему не вносится, но параллельно с автокатализическим превращением идёт некатализическое 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 (5.1) только тем, что вместо $[B]_0$ в нём стоит k_0/k . Интегрирование уравнения (5.1) 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 ,

$$x = \frac{[B]_0 \cdot (e^{k \cdot ([A]_0 + [B]_0) \cdot t} - 1)}{1 + \frac{[B]_0}{[A]_0} \cdot e^{k \cdot ([A]_0 + [B]_0) \cdot t}}. \quad (5.2)$$

Если ввести безразмерные переменные $\xi = \frac{x}{[A]_0}$, $\xi_0 = \frac{[B]_0}{[A]_0}$, то

уравнение (5.2) примет вид

$$\xi = \frac{\xi_0 \cdot (e^{(1+\xi_0) \cdot k \cdot [A]_0 \cdot t} - 1)}{1 + \xi_0 \cdot e^{(1+\xi_0) \cdot k \cdot [A]_0 \cdot t}}. \quad (5.3)$$

Если экспериментально получена кинетическая кривая автокаталитической реакции, следующей уравнению (5.1), то для вычисления константы скорости k можно воспользоваться уравнениями (5.2)–(5.3).

Проще всего эти параметры находятся, если $[B]_0 \ll [A]_0$. В этом случае соотношение (5.3) можно записать в виде

$$\ln \frac{\xi}{1 - \xi} = \ln \xi_0 + k \cdot [A]_0 \cdot t. \quad (5.4)$$

Построив графически зависимость $\ln \frac{\xi}{1 - \xi}$ от t , по наклону

полученной прямой линии можно определить $k \cdot [A]_0$ и k .

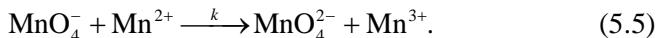
В случае, когда реакция проводится без начальной затравки катализатора, при наличии медленной стадии некаталитического

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

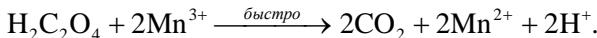
наклону прямой и ξ_0 по величине отрезка, отсекаемого ею на оси ординат, можно вычислить значение k_0 .

Окисление щавелевой кислоты перманганатом калия

Примером автокатализитической реакции может служить окисление щавелевой кислоты перманганатом калия [1]. Эта реакция протекает по сложному механизму, лимитирующей стадией которого является взаимодействие MnO_4^- с ионом Mn^{2+} :



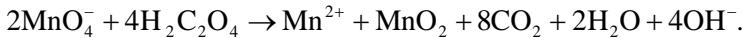
Образовавшийся ион Mn^{3+} далее окисляет щавелевую кислоту с образованием CO_2 и Mn^{2+} :



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 (5.5) и пропорциональна произведению концентраций одного из исходных веществ $[MnO_4^-]$ на концентрацию одного из продуктов $[Mn^{2+}]$:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot ([MnO_4^-]_0 - x) \cdot \left([Mn^{2+}]_0 + \frac{x}{2} \right).$$

Интегрирование даёт выражения (5.6), (5.7), аналогичные, но не идентичные (5.3), (5.4):

$$\xi = \frac{\xi_0 \cdot \left(e^{(1+\xi_0) \frac{k}{2} [MnO_4^-]_0 \cdot t} - 1 \right)}{1 + \xi_0 \cdot e^{(1+\xi_0) \frac{k}{2} [MnO_4^-]_0 \cdot t}}, \quad (5.6)$$

$$\ln \frac{\xi}{1-\xi} = \ln \xi_0 + \frac{k}{2} \cdot [MnO_4^-]_0 \cdot t, \quad (5.7)$$

$$\text{где } \xi = \frac{x}{[\text{MnO}_4^-]_0}, \quad \xi_0 = \frac{2[\text{Mn}^{2+}]_0}{[\text{MnO}_4^-]_0}.$$

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 некатализитической реакции окисления щавелевой кислоты с образованием Mn^{2+} .

При использовании исходной затравки Mn^{2+} время индукции существенно уменьшается.

Целью данной работы является определение константы скорости k автокаталитической реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия. Кинетику указанной реакции 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

$$D = \varepsilon_{\text{MnO}_4^-} [\text{MnO}_4^-] \cdot l + \varepsilon_{\text{MnO}_2} [\text{MnO}_2] \cdot l. \quad (5.8)$$

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 (5.8), 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

$$D \cdot [\text{MnO}_4^-]_0 = ([\text{MnO}_4^-]_0 - 2[\text{MnO}_2])D_0 + 2[\text{MnO}_2]D_\infty.$$

Преобразуем:

$$[\text{MnO}_4^-]_0 \cdot (D - D_0) = 2[\text{MnO}_2](D_\infty - D_0),$$

откуда

$$\xi = \frac{2[\text{MnO}_2]}{[\text{MnO}_4^-]_0} = \frac{D - D_0}{D_\infty - D_0}. \quad (5.9)$$

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).

Экспериментальная часть

Приготовление растворов

В работе используют следующие реагенты:

- щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
- готовый 0,2 N раствор перманганата калия (KMnO_4);
- хлорид марганца(II) ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

В мерных колбах на 100 мл готовят рабочие 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 регистрируют на длине волны 430 нм, используя спектрофотометр UV-mini-1240 Shimadzu и кварцевую 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.

Раствор для спектрофотометрирования готовят в мерной колбе на 250 мл. Для этого в колбу наливают примерно 200 мл дистиллированной воды, приливают по 5 мл рабочих растворов 1 и 3. Последним добавляют 5 мл рабочего раствора 2, доводят до метки водой, быстро перемешивают и включают секундомер.

Раствор помещают в кювету спектрометра, запускают регистрацию, останавливают секундомер и фиксируют время начала записи кинетики. После окончания регистрации кинетической кривой переносят данные в компьютер, для их дальнейшей обработки используют редактор Origin. Процессы переноса и обработки данных показаны в видеофильме к этой работе.

В случае проведения реакции при отсутствии затравки MnO₂ (без добавки раствора 3 время регистрации увеличивают до одного часа).

Обработка результатов

Для обработки результатов используют только S-образный участок кривой (рис. 5.1). Определяют значение оптической плотности на начальном (D_0) и конечном (D_∞) плато S-образной кривой.

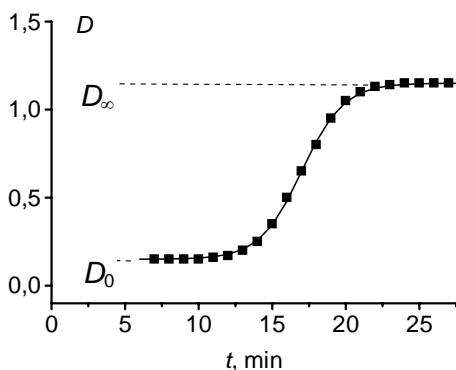


Рис. 5.1. Кинетическая кривая изменения оптической плотности продукта автокаталитической реакции

Рассчитывают значение ξ для точек, лежащих на S-образном участке, по формуле (5.9), 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 (5.6). 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 второму параметру 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 (5.7) в диапазоне $\xi = 0,05\text{--}0,95$. 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 .

В случае выполнения данной работы в качестве курсового проекта кинетические измерения проводят при трёх-четырёх различных температурах (по выбору преподавателя, в интервале $20\text{--}45^\circ\text{C}$). 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 энергию активации как автокаталитической стадии, так и некаталитической реакции.

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?

Библиографический список к работе К-16

1. Эмануэль Н. М., Кнопре Д. Г. Курс химической кинетики. 4-е изд. М.: Высш. шк., 1984.

5.2. Работа К-17. Концентрационные колебания в реакции Белоусова – Жаботинского. (*Спектрофотометрия*)

Теоретическая часть

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. Лоткой 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 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, а в работе [5] катализатором выступал комплекс $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$. Для всех этих ионов и комплексов характерно протекание одноэлектронных окислительно-восстановительных

реакций с потенциалом 1–1,5 В. 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 CO наблюдается в следовых количествах [9].

Окислительная сила бромат-аниона сильно зависит от кислотности реакционной среды, и реакция БЖ обычно проводится в сильнокислом 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 термодинамически 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 HNO₃ обычно не используют в реакции БЖ. HClO₄ 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 (A, B и C) (табл. 5.1). Принципиальной чертой механизма является конкуренция между Br⁻ и BrO₃⁻ за HBrO₂ (см. реакции (R2)

и (R5) процессов А и В соответственно). Основу механизма ФКН составляет процесс В, который включает автокатализическую 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 автокатализическое 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 ингибиции процесса В. Таким образом, возникают повторяющиеся импульсы окисления.

Для механизма, состоящего из стадий (R4), (R5) и (R6) из табл. 5.1 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 $\frac{k_2^5}{4k_4} [\text{H}^+]^2 = 6 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$.

Простое выражение для скорости процесса С [2]:

$$-\frac{d[\text{M}^{(n+1)+}]}{dt} = k_j [\text{Org}] [\text{M}^{(n+1)+}], \quad (5.10)$$

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.

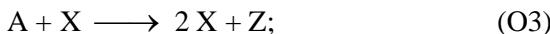
Таблица 5.1

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	
$\text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{BrO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	(R5)
$2(\text{M}^{n+} + \text{BrO}_2^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{M}^{(n+1)+} + \text{HBrO}_2)$	(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^- , произведенное 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]:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot A \cdot Y - k_2 \cdot X \cdot Y + k_3 \cdot A \cdot X - 2k_4 \cdot X^2; \quad (5.11)$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_1 \cdot A \cdot Y - k_2 \cdot X \cdot Y + fk_5 \cdot Z; \quad (5.12)$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_3 \cdot A \cdot X - k_5 \cdot Z. \quad (5.13)$$

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 (5.11)–(5.13) перепишутся в виде

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = s \cdot (\eta - \eta \cdot \alpha + \alpha - q \cdot \alpha^2); \quad (5.14)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = s^{-1} \cdot (-\eta - \eta \cdot \alpha + f\rho); \quad (5.15)$$

$$\frac{d\rho}{d\tau} = w \cdot (\alpha - \rho). \quad (5.16)$$

Математический анализ уравнений (5.14)–(5.16) в целях обнаружения колебательных решений впервые был проведен Филдом и Нойесом [13] и показал, что при любом $f > 0$ имеется единственное стационарное решение:

$$\alpha_0 = \frac{1 - f - q + [(1 - f - q)^2 + 4q \cdot (f + 1)]^{1/2}}{2q}; \quad (5.17)$$

$$\eta_0 = \frac{f\alpha_0}{1 + \alpha_0}; \quad (5.18)$$

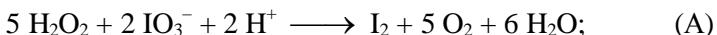
$$\rho_0 = \alpha_0. \quad (5.19)$$

Для нахождения колебательных решений нужно определить собственные числа матрицы:

$$\begin{vmatrix} s \cdot (1 - 2q \cdot X_0 - Y_0) & s \cdot (1 - X_0) & 0 \\ -Y_0 / s & -(1 + X_0) / s & f / s \\ w & 0 & -w \end{vmatrix}. \quad (5.20)$$

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 Оргонатор.

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 термодинамически 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 $50^\circ C$ в очень узком диапазоне значений pH и концентраций реагентов 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 , Γ , I_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 углеводородов 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 концен-

траций 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 [2]. Природа пейсмейкера до сих пор не установлена, но в качестве ведущего центра могут выступать царапины, пузырьки газа, частицы пыли на поверхности реакционного сосуда. Повторяющаяся инициация волн на данном пейсмейкере в двумерной (2M) 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 (1M) 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 [2]. 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].

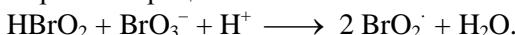
Пространственно-диссипативные временные структуры в реакционно-диффузионной системе могут наблюдаться только в случае удалённости кинетического процесса от состояния термодинамического равновесия. Другое необходимое условие распространения химических волн состоит в том, чтобы скорости кинетических процессов 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]:

$$C = \sqrt{k \cdot [H^+] \cdot [BrO_3^-] \cdot D_{HBrO_2}}. \quad (5.21)$$

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

$$C = \sqrt{k \cdot [H^+] \cdot [BrO_3^-] \cdot D_{HBrO_2}} \cdot \frac{a}{\sqrt{3 + 3,84 \cdot a + 0,25 \cdot a^2}}, \quad (5.22)$$

где $a = \frac{[HBrO_2]_{max}}{[Br^-]_{ah}}$, $[Br^-]_{ah}$ – 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 автокаталит, перекрёстный катализ, ингибирирование и т. д. [2].

Экспериментальная часть

Целью лабораторной работы является ознакомление с колебаниями в химических системах, а также математический расчёт кинетических параметров упрощённой схемы механизма реакции, описывающей колебания. В качестве реагентов используется бромат калия, малоновая кислота и сернокислый церий. Реакция проводится в кислой среде. Необходима оптическая кювета ($l = \text{см}$) и спектрофотометр. При проведении работы на кафедре физической химии НГУ целесообразно использовать спектрофотометр “Agilent 8453”, который позволяет одновременно записывать спектры поглощения и кинетическую кривую.

Исходные реагенты:

- готовый раствор 3N H₂SO₄;
- готовый раствор 5·10⁻³ M Ce(SO₄)₂ в 3N H₂SO₄;
- KBrO₃ или NaBrO₃ (кристаллический);
- малоновая кислота CO₂HCH₂CO₂H (кристаллическая);
- готовые растворы 1M KBr и 1M AgNO₃ (в капельницах).

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. 5.2.

Таблица 5.2

Концентрации реагентов в рабочих растворах для опытов 1–3

	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
[Ce(SO ₄) ₂] ₀ , М	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³
[BrO ₃ ⁻] ₀ , М	6·10 ⁻²	6·10 ⁻²	6·10 ⁻²
[CH ₂ (COOH) ₂] ₀ , М	3·10 ⁻²	0,3	1,2
[H ₂ SO ₄] ₀ , N	3,0	3,0	3,0
$\alpha = \frac{[BrO_3^-]_0}{[CH_2(COOH)_2]_0}$	2	0,2	0,05
Режим колебаний	Релаксационный	Переходный	Квазигармонический

Навески KBrO₃ и малоновой кислоты, рассчитанные на общий объём рабочего раствора 10 мл, помещают в два стаканчика, добавляют в каждый по 4 мл 3N H₂SO₄.

Включают спектрофотометр, переходят в режим «кинетика», задают длину волн 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 (см. разд. 10).

Перед началом опыта объединяют в одном стаканчике приготовленные растворы KBrO₃ (4 мл) и малоновой кислоты (4 мл), добавляют 2 мл готового раствора Ce(SO₄)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. Если используется спектрофотометр “Agilent 8453”, нужно дождаться завершения автоматической обработки и сохранения данных.

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 влияния примесей на поведение колебаний

В опытах 1 и 2 (релаксационный и переходный режимы) после возникновения колебаний перемешать раствор, дождаться фазы возрастания концентрации Ce^{4+} , добавить в кювету одну каплю 1 М раствора KBr . В следующем опыте после возникновения колебаний перемешать раствор, дождаться фазы спада концентрации Ce^{4+} , добавить в кювету каплю 1 М раствора AgNO_3 .

Исходя из механизма реакции объяснить явления, наблюдаемые в этих экспериментах.

Вариант 3. 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. 5.3.

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 5.3

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

Включают спектрофотометр, переходят в режим «кинетика», задают длину волны 380 нм, время записи – 20 мин, интервал между точками – 0,5 с, диапазон измерения оптической плотности (0,0–1,0). Проводят подготовку к записи кинетической кривой, как указано в описании прибора (см. раздел 10).

Перед началом опыта 4 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 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. После наблюдения за колебаниями в течение нескольких минут перемешать раствор ещё раз.

Дождаться окончания записи кинетической кривой. Сохранить данные, как указано в описании прибора. Если используется спектрофотометр “Agilent 8453”, нужно дождаться завершения автоматической обработки и сохранения данных.

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 4. 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 работы используют два готовых раствора:

- раствор 1: 0,6 N H_2SO_4 ;
- раствор 2: 0,25 M $\text{Fe}(\text{Phen})_3\text{SO}_4$ в 0,6 N H_2SO_4 .

Кроме этого, два раствора объёмом 3 мл каждый студенты готовят самостоятельно:

- раствор 3: 0,32 M KBrO_3 в 0,6 N H_2SO_4 ;
- раствор 4: 1,2 M малоновая кислота в 0,6 N H_2SO_4 .

Включают спектрофотометр, переходят в режим «кинетика», задают длину волн 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 (см. разд. 10).

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 на спектрофотометре “Agilent 8453”. Выделяют спектры поглощения двух устойчивых состояний, между которыми происходят переходы. Следует сохранить эти спектры, используя клавишу **PrtScr** и программу Paint. В этой системе хорошо видно, почему перемешивание раствора приводит к возобновлению колебаний оптической плотности.

Контрольные вопросы к работе К-17

1. Первая колебательная реакция в жидкой фазе, открытая Белоусовым.
2. Модель Лотки – 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 малиновой 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., Dimente 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 // Inogr. Chem. 1971. Vol. 10. P. 382–386.
8. Bornmann L., Busse H., Hess B. Oscillatory oxidation of malonic acid by bromate. part 3. CO₂ and BrO₃⁻ titration // Z. Naturforsch. C. 1973. Vol. 28. P. 514–516.
9. Noszticzius 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. Эпик П., А., Шим Н. С. Фронтальное продвижение реакции окисления арсенита йодатом // *ДАН СССР.* 1955. Т. 100. С. 503–506.
20. Gribsschaw 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.

6. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Работа К-18. Диспропорционирование пероксида водорода аква-ионами Fe^{2+} . (Измерение давления газа)

Пероксид водорода, его свойства и применение

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, $\rho^{20} = 1,45 \text{ г}/\text{см}^3$. 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 $T_{\text{кип}}$ H_2O_2 равно $150,2^\circ\text{C}$, т. е. заметно выше, чем $T_{\text{кип}}$ 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 эВ при $\text{pH} = 7$ и 2,59 эВ при $\text{pH} = 0$)⁷. 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 , назы-

⁷ Электродная реакция $\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$.

ваемый пергидролем, также опасен: при попадании такого раствора на кожу она сразу белеет, при продолжительном действии возникает ожог.

Энергия связи O–O в молекуле H₂O₂ 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 стенах реакционного сосуда приводит к быстрому разложению H₂O₂. Энергия активации разложения чистого H₂O₂ составляет 73 кДж/моль, в присутствии ионов Г она снижается до 56 кДж/моль, а при разложении H₂O₂ 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 H₂O₂ 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 FeSO₄/H₂O₂ 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 [5–13].

В промышленности ферроперекисные системы используют для очистки сточных вод многих производств, в том числе химического [14–16], фармацевтического [17], текстильного [18], целлюлозно-бумажного [18] и других производств [19]. 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 ($[\text{Fe}^{\text{n}+}] < 10^{-2}$ M) может быть описано следующей схемой, включающей ион-радикальные реакции и кислотно-основные равновесия [2].

Схема 6.1
Общая схема механизма реакции Фентона [23]

	Стадии	$k, \text{M}^{-1}\text{с}^{-1}$	Тип
0	$\text{FeHO}_2^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\cdot$		Инициирование
0'	$\text{FeHO}_2^{2+} + \text{FeOH}^{2+} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	5	
1	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	(63–68)	Продолжение цепи
2	$\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$(1,7\text{--}3,3)\cdot 10^7$	
3	$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^\cdot \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$,	$(0,4\text{--}1,9)\cdot 10^9$	
3'	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\cdot \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$,	$3\cdot 10^5 - 5\cdot 10^7$	
4	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\cdot \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$,	$(1,5\text{--}2)\cdot 10^6$	Обрыв цепи
5	$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$,	$(3\text{--}5)\cdot 10^8$	
6	$\text{HO}_2^\cdot + \text{HO}_2^\cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$,	$(0,8\text{--}2)\cdot 10^6$	
7	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$,	$K_7 = 2,6\cdot 10^{-12}$	Кислотно-основные равновесия
8	$\text{HO}_2^\cdot \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}_2^\cdot$,	$K_8 = 3,6\cdot 10^{-5}$	
9	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$,	$K_F = 2\cdot 10^{-3}$ 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 $\text{Fe}^{\text{n}+}$, 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 расходо-

дуется 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 ферильной частицы FeO^{2+} в комплексно-связанном виде [4].

Решение системы кинетических уравнений, отвечающих схеме 6.1, 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 стадии 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 6.1 выделены серым цветом. Активными частицами в этом механизме являются радикалы OH^\cdot , 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 (вolumетрия).

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 $\text{pH} = 1\text{--}2$.

Экспериментальная часть

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- раствор калия марганцовокислого 0,2 N для титрования;
- раствор серной кислоты 0,6 N;
- раствор серной кислоты 0,2 N;
- раствор пероксида водорода 30 %;
- соль Мора;
- одна мерная колба на 200 мл с пробкой;
- одна мерная колба на 100 мл с пробкой;
- три конические колбы на 100 мл для титрования;
- автоматическая пипетка на 1 мл;
- пипетка Мора на 10 мл;
- два цилиндра на 25 мл;
- два стаканчика на 50 мл;
- воронка;
- бюретка для титрования на 25 мл;
- две бюретки на 25 мл для раствора 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.

Схема установки

Реакция разложения пероксида водорода проводится в системе, состоящей из терmostатируемого реактора, буферной ёмкости и дифференциального датчика давления (рис. 6.1).

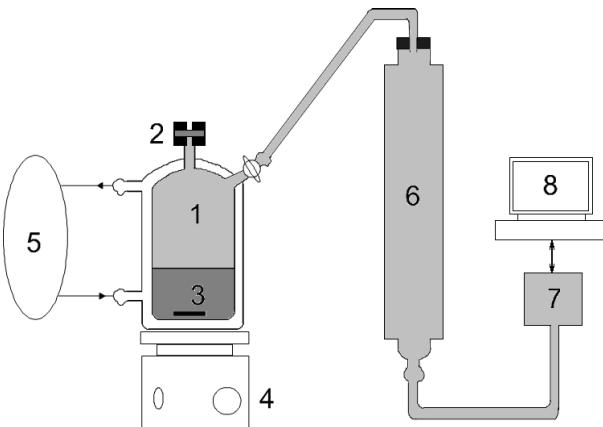


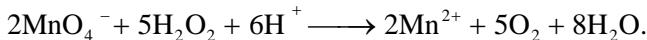
Рис. 6.1. Экспериментальная установка: 1 – стеклянный термостатированный реактор; 2 – инжектор с резиновой мембраной; 3 – жидкий раствор и якорёк магнитной мешалки; 4 – магнитная мешалка; 5 – термостат; 6 – буферная ёмкость; 7 – мембранный манометр; 8 – компьютер

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 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (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. 6.1.

Кислая среда необходима для предотвращения гидролиза ионов железа и окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} кислородом воздуха.

Таблица 6.1

Концентрации рабочих растворов

№ опыта	$T, ^\circ\text{C}$	Варьируемая концентрация	рН раствора	Концентрация		
				H_2O_2 моль/л	Fe^{2+} моль/л	H_2SO_4 г-ион/л
1	25			0,250	0,0125	0,01
2	25			0,125	0,0125	0,01
3	25			0,500	0,0125	0,01
4	25			0,25	0,0250	0,01
5	25			0,25	0,0063	0,01
6	25			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 варированием 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 °С 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, прилить из

бюджеток рассчитанные объёмы воды и раствора 1 пероксида водорода (в опытах 4 и 5 также добавляют раствор 0,2 N H_2SO_4). Реактор установить на магнитную мешалку, термостатировать в течение 10 мин.

Перед началом опыта открыть с рабочего стола компьютера программу Pressure, запустить регистрацию сбора данных с датчика давления нажатием кнопки **Rec**.

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 H_2O_2 , 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 H_2O_2 . Для расчёта константы скорости реакции необходимо знание количества кислорода, выделяющегося при полном разложении пероксида. При высокой температуре, например при 45 °C, 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.

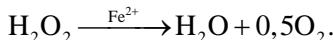
При выполнении лабораторной работы в течение одного занятия провести измерения в полном объёме не удаётся. Рекомендуется ограничиться измерением порядка реакции по одному или двум реагентам или определить порядок реакции по одному реагенту и найти энергию активации.

Обработка экспериментальных данных

При нахождении порядка реакции по H_2O_2 , катализатору и H^+ методом начальных скоростей единицы измерения скорости не важны. Например, для определения порядка реакции по пероксиду достаточно построить зависимость $\ln \frac{dP_{\text{O}_2}}{dt} \Big|_{t=0}$ от $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 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 $k_{\text{эфф}}$ 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

$$-\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = k_{\text{эфф.}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}_2},$$

где $n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ – текущее количество молей пероксида водорода в реакторе. Очевидно, что $n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,5n_{\text{O}_2}$ и $n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 0,5n_{\text{O}_2}^\infty$. Поэтому

$$0,5 \cdot \frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} = k_{\text{эфф.}} \cdot 0,5 \cdot (n_{\text{O}_2}^\infty - n_{\text{O}_2}),$$

где n^0 , n^∞ и n – число молей кислорода или пероксида водорода в начале реакции, по завершении реакции и в ходе реакции соответственно.

Отсюда следует

$$\frac{dP_{\text{O}_2}}{dt} = k_{\text{эфф.}} \cdot (P_{\text{O}_2}^\infty - P_{\text{O}_2}),$$

так как давление кислорода пропорционально числу молей. После интегрирования имеем:

$$\ln \frac{P_{\text{O}_2}^\infty}{P_{\text{O}_2}^\infty - P_{\text{O}_2}} = k_{\text{эфф.}} t.$$

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

$$C_{H_2O_2}^0 \cdot V_{\text{ж.ф.}} = \frac{2V_{\text{ж.ф.}} P_{O_2}^\infty}{RT},$$

где $C_{H_2O_2}^0$ – начальная концентрация H_2O_2 (моль/л), $V_{\text{ж.ф.}} = 0,05$ л, $V_{\text{ж.ф.}} = 2,956 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, $P_{O_2}^\infty$ – 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. 6.2.

Таблица 6.2
Расчёт энергии активации

Температура, К	$1000/T, \text{ К}^{-1}$	$k_{\text{эфф.}}, \text{ с}^{-1}$	$\ln(k_{\text{эфф.}})$
298			
308			
318			

Из графика зависимости $\ln(k_{\text{эфф.}})$ от $1000/T$ находят эффективную энергию активации $E_{\text{эфф.}}$.

Выполнение работы К-18 волюметрическим методом

Лабораторная работа может выполняться путём измерения объёма выделившегося кислорода при постоянном давлении. Для контроля давления используется специальная конструкция экспериментальной установки.

Схема волюметрической установки представлена на рис. 6.2. Терmostатируемый 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 реакционную смесь без разгерметизации системы.

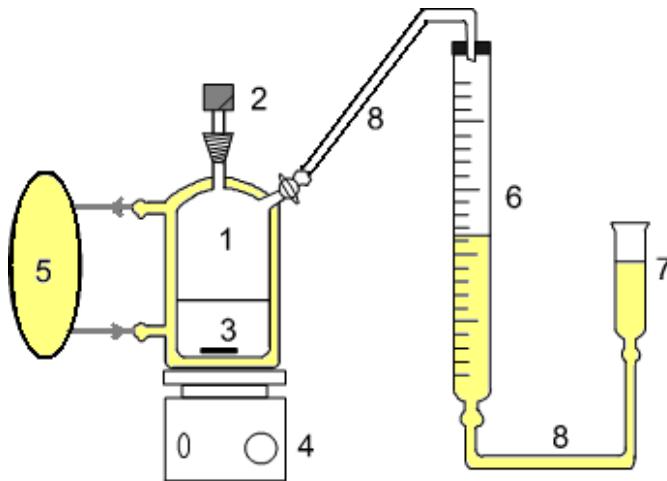


Рис. 6.2. Волюметрическая установка: 1 – стеклянный термостатированный реактор; 2 – инжектор с резиновой мембраной; 3 – якорёк магнитной мешалки; 4 – магнитная мешалка; 5 – термостат; 6 – газовая бюретка на 50 мл; 7 – уравнительная склянка; 8 – шланги

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 уравнительной склянки). Включают циркуляцию воды от термостата через рубашку реактора, дожидаются установления температуры 25 °С.

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. 6.1. Обработка данных описана в предыдущем разделе (см. стр. 111–112).

Контрольные вопросы к работе К-18

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 к работе К-18

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., Исаак 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. Prousek J. Fenton reaction after a century // Chemical Listy. 1995. Vol. 89. P. 11–21.

6. Stoffler B., Luft G. Influence of the radical scavenger t-butanol on the wet air oxidation of p-toluenesulfonic acid // Chemical Engineering Technology. 1999. Vol. 21. № 5. P. 409–412.

7. Yoshida M., Lee D., Hosomi M. Decomposition of aqueous tetrachloroethylene by Fenton oxidation treatment // Water Science and Technology. 2000. Vol. 42. № 1–2. P. 203–204.

8. Sedlak D., Andren A. Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals // Environmental Science and Technology. 1991. Vol. 25. P. 1419–1427.

9. Sedlak D., Andren A. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent // Environmental Science and Technology. 1991. Vol. 25. P. 777–782.

10. Pera-Titus M., Garcia-Molina V., Banos M. et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review // Applied Catalysis, B: Environmental. 2004. Vol. 47. P. 219–256.

11. Gbreve B., Arslan I. Partial oxidation of reactive dyestuffs and synthetic textile dye-bath by the O₃ and O₃/H₂O₂ processes // Water Science and Technology 2001. Vol. 43, № 2. P. 221–228.

12. Hayek N. Al., Dore M. Oxidation of organic compounds by Fenton's reagent: possibilities and limits // Environmental Technology Letters. 1985. № 6. P. 37–50.

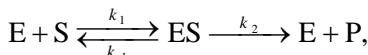
13. Lunar L., Sicilia D., Rubio S. et al. Degradation of photographic developers by Fenton's reagent: condition optimization and kinetics fot metol oxidation // Water Research. 2000. Vol. 34. № 6. P. 1791–1802.

14. Barbusinski K., Filipek K., Pol J. Use of Fenton's reagent for removal of pesticides from industrial wastewater // Environ. Stud. 2001. Vol. 10. № 4. P. 207–212.
15. Collivignarelli C., Riganti V., Teruggi S. et al. Treatment of industrial wastewater with Fenton's reagent. Part II // Ingegneria Ambiente. 1997. Vol. 26. P. 409–418.
16. Bautista P., Mohedano A. F., Gilarranz M. A. et al. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment // J. Hazard Mater. 2007. Vol. 143. № 1–2. P. 128–134.
17. San Sebastian N., Figuls J., Font X., Sanchez A. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent // J. Hazard Mater. 2003. Vol. 101. № 1. P. 315–322.
18. Perez M., Torrades F., Garcia-Hortal J. A. et al. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions // Appl. Catal. B: Environ. 2002. Vol. 36. № 1. P. 63–74.
19. Сычев А. Я., Травин С. О., Дука Г. Г., Скурлатов Ю. И. Каталитические реакции и охрана окружающей среды. Кишинев: Штиинца, 1983.
20. Шамб У., Семтерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М.: ИЛ, 1958.
21. Высоцкая Н. А. Реакционная способность радикалов $\cdot\text{OH}$, O_2^\cdot , HO_2^\cdot и атомов кислорода в водных растворах ароматических соединений // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 1843–1853.
22. Пикаев А. К., Кабакчи С. А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1982. С. 201.
23. Сычёв А. Я., Исак В. Г. Гомогенный катализ соединениями железа. Кишинев: Штиинца, 1988.

7. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ФЕРМЕНТОВ

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 °C и при нейтральных значениях pH. Ферменты катализируют превращение либо D-, либо L-изомера субстрата. Например, в рацемической смеси аминокислот гидролизуется только L-аминокислота. 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



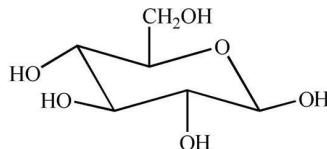
где E – фермент, S – субстрат, ES – фермент-субстратный комплекс, P – продукт реакции. Этую схему можно анализировать в квазивновесном или квазистационарном приближении. Оба подхода приводят к уравнению для скорости реакции W , называемому уравнением Михаэлиса – Ментен:

$$W = \frac{k_2 [E_0][S]}{K_M + [S]} = \frac{W_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]}, \quad (7.1)$$

где $[E_0]$ – общая концентрация фермента, K_M – комбинация констант k_1 , k_{-1} и k_2 , называемая константой Михаэлиса.

7.1. Окисление углеводов кислородом под действием глюкозооксидазы

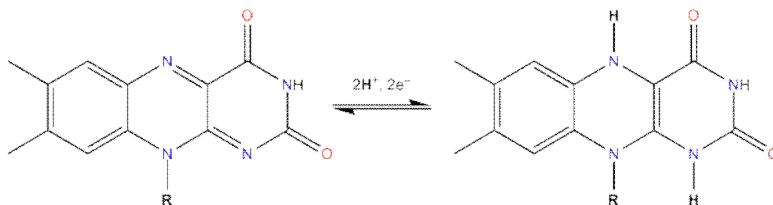
Глюкоза – моносахарид, относящийся к группе альдогексоз. В природе встречается только D-глюкоза, которая в водных растворах находится в виде смеси двух аномеров: α (36 %) и β (64 %). Самый устойчивый таутомер – β-D-глюкоза в конформации кресла.



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.

Молекула глюкозооксидазы имеет четвертичную структуру и состоит либо из 2, либо из 4 субъединиц в зависимости от источника его выделения (бактерии, плесень). Каждая субъединица содержит одну молекулу прочно связанного кофермента – флавин-аденин динуклеотида (ФАД), непосредственно участвующего в окисительно-восстановительных превращениях субстратов – глюкозы и кислорода.

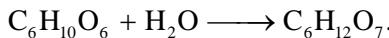


В процессе реакции ФАД (окисленная форма) принимает два электрона и два протона и восстанавливается до FAD-H_2 . При взаимодействии FAD-H_2 с молекулярным кислородом образуется перекись водорода и ФАД в окисленной форме.

Реакция окисления β -D-глюкозы в глюконо-1,5-лактон под действием глюкозооксидазы протекает с высокой скоростью при комнатной температуре:

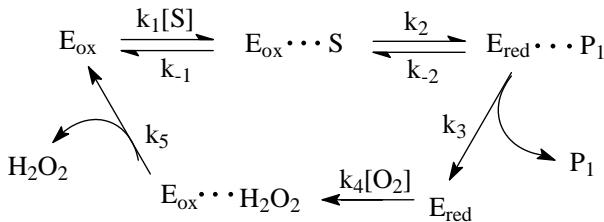


Образовавшийся глюконо-1,5-лактон в водном растворе самопроизвольно гидролизуется с образованием глюконовой кислоты:

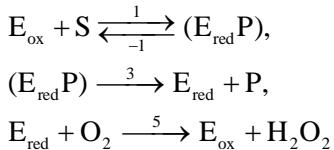


Ферментативная реакция протекает по «пинг-понг»-механизму, т. е. стадийно с последовательным присоединением сначала первого субстрата (глюкозы), затем второго субстрата (кислорода), без образования тройного фермент-субстратного комплекса.

Действие глюкозооксидазы можно представить следующей кинетической схемой:



Здесь S – глюкоза, P₁ – глюконолактон, E_{ox} – окисленная форма фермента, E_{red} – восстановленная форма фермента. Для облегчения анализа можно несколько упростить эту схему:



При стационарном протекании реакции W₃ = W₅:

$$k_3[\text{E}_{\text{red}} \text{P}] = k_5[\text{E}_{\text{red}}][\text{O}_2].$$

Предположим, что первая стадия является равновесной. Тогда общая концентрация фермента равна

$$[\text{E}_0] = [\text{E}_{\text{ox}}] + [\text{E}_{\text{red}}] + [\text{E}_{\text{red}} \text{P}] = \frac{[\text{E}_{\text{red}} \text{P}]}{K_1[\text{S}]} + \frac{k_3[\text{E}_{\text{red}} \text{P}]}{k_5[\text{O}_2]} + [\text{E}_{\text{red}} \text{P}].$$

Скорость реакции равна скорости образования продукта P:

$$W = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_3[\text{E}_{\text{red}} \text{P}] = \frac{k_3[\text{E}_0]}{\frac{1}{K_1[\text{S}]} + \frac{k_3}{k_5[\text{O}_2]} + 1} = \frac{k_3[\text{E}_0][\text{S}]}{\frac{1}{K_1} + \left(\frac{k_3}{k_5[\text{O}_2]} + 1 \right)[\text{S}]}.$$

При $\left(\frac{k_3}{k_5[\text{O}_2]} \ll 1\right)$ и $\left(\frac{k_3}{k_5[\text{O}_2]} \gg 1\right)$ имеем соответственно

$$W = \frac{k_3[\text{E}_0][\text{S}]}{K_1^{-1} + [\text{S}]}, \quad W_{\max} = k_3[\text{E}_0],$$

$$W = \frac{k_5[\text{O}_2][\text{E}_0][\text{S}]}{k_5[\text{O}_2]/k_3 K_1 + [\text{S}]}, \quad W_{\max} = k_5[\text{O}_2][\text{E}_0].$$

Если принять концентрацию O_2 постоянной, то оба уравнения по форме совпадают с классическим уравнением Михаэлиса – Ментен для односубстратной реакции (7.1).

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.

7.2. 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 автоматических глюкометрах образовавшаяся перекись водорода под действием фермента пероксидазы окисляет органические соединения (4-аминоантитицин, N,N-дизамещённый анилин) с образованием окрашенных продуктов. 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 кислородом воздуха.

Экспериментальная часть

Для выполнения лабораторной работы необходимы реагенты:

- набор углеводов;
- 9 %-й раствор молибдата натрия;
- калий фосфорнокислый однозамещённый;
- гидроксид натрия, раствор;
- калий йодистый;
- раствор глюкозооксидазы (хранится в холодильнике).

Используется оборудование:

- спектрофотометр “Cary 50” или аналогичный;
- pH-метр;
- автоматические микропипетки (дозаторы) на 5 и 10 мкл.

Приготовление рабочего раствора при измерении скорости ферментативной реакции проводят 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. Порядок выполнения работы показан в учебном видеофильме к данной работе. Каждый эксперимент воспроизводят 2–3 раза.

Приготовление растворов

Приготовление 0,05 M калий-фосфатного буфера pH 6,0

Провести проверку pH-метра по стандартному раствору с pH = 6,86 при 25 °С.

1,71 г калия фосфорнокислого однозамещённого растворить в дистиллированной воде в стакане объёмом 200 мл. Довести на pH-метре величину pH полученного раствора до значения 6,0 с помощью раствора NaOH. 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 pH 6,0, добавить 2 мл 9 %-го раствора молибдата натрия, переме-

шать. 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 pH 6,0.

Выполнение работы

Запись кинетических кривых проводят на спектрофотометре “Cary 50” на длине волны $\lambda = 350$ нм (2860см^{-1}). Порядок работы со спектрофотометром показан в видеофильме к данной работе.

В кварцевую кювету длиной 1 см помещают:

- 0,4 мл 10 %-го раствора углевода;
- 0,5 мл KI-реактива;
- 1,1 мл буферного раствора pH 6,0.

Общий объём раствора в кювете 2 мл, начальная концентрация углевода – 2 %.

Опыты проводят при комнатной температуре. 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·см).

Результаты записывают в табл. 7.1.

Таблица 7.1

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.

7.3. 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 (7.1):

$$W = \frac{W_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]},$$

где W – скорость ферментативной реакции, моль/(л·с); W_{\max} – максимальная скорость реакции, моль/(л·с); K_M – константа Михаэлиса, моль/л; $[S]$ – концентрация субстрата (глюкозы), моль/л. Концентрация растворённого кислорода за время проведения опыта немножко меняется, поэтому нужно измерять скорость реакции на начальном участке кинетической кривой.

Экспериментальная часть

Для выполнения лабораторной работы необходимы реагенты:

- β-D-глюкоза;
- 9 %-й раствор молибдата натрия;
- калий фосфорнокислый однозамещённый;
- раствор гидроксида натрия;
- калий йодистый;
- раствор глюкозооксидазы (хранится в холодильнике).

Используется оборудование:

- спектрофотометр “Cary 50” или аналогичный;
- pH-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 растворов

Приготовление 0,05 M калий-фосфатного буфера pH 6,0

Провести поверку pH-метра по стандартному раствору с pH 6,86 при 25 °C.

1,71 г калия фосфорнокислого однозамещённого растворить в дистиллированной воде в стакане объёмом 200 мл. С помощью раствора NaOH довести pH 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 pH 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 pH 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 pH 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 $\varepsilon = 2,5 \cdot 10^4$ л/(моль·см):



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, экстраполяцией 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: $W_0 — W_0/[S_0]$:

$$\frac{1}{W_0} = \frac{1}{W_{\max}} + \frac{K_M}{W_{\max}} \cdot \frac{1}{[S_0]}, \quad (7.2)$$

$$W_0 = W_{\max} - K_M \cdot \frac{W_0}{[S_0]}. \quad (7.3)$$

Из полученных графиков вычисляют константу Михаэлиса для глюкозы K_M и максимальную скорость реакции W_{\max} .

Контрольные вопросы к работам К-19 и К-20

1. Катализ. Ферментативный катализ и его характерные отличия от традиционного химического катализа.
2. Приближённые методы решения системы кинетических уравнений сложной реакции.
3. Квазивесенное 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 смеси за время записи кинетической кривой. Растворимость кислорода в воде найдите в Интернете.
10. Порядок работы при проведении опыта на спектрофотометре “Cary-50”.
11. Принципиальная схема однолучевого спектрофотометра.

Библиографический список к работам К-19 и К-20

Березин И. В., Клёсов А. А. Практический курс ферментативной кинетики. М.: МГУ, 1976.

Вржещ П. В., Завада К. Г. Предстационарная и стационарная кинетика ферментативных реакций М.: Макс-Пресс, 2004.

Галимова М. Х. Ферментативная кинетика: Справочник по механизмам реакций. М.: КомКнига, 2007.

Гульй М. Ф., Билай В. И. и др. Фермент глюкозооксидаза и его применение. Киев: Наукова Думка, 1964.

Полторак О. М., Чухрай Е. С. Физико-химические основы ферментативного катализа. М.: Высш. шк., 1971.

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.

Taylor Kenneth B. Enzyme Kinetics and Mechanisms, N. Y., Springer, 2002.

8. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

8.1. 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 восстановливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав. Если система состоит из нескольких 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к образованию пропилена и воды, а в присутствии медно-хромового катализатора – к образованию ацетона и водорода. Катализаторы не смешают положения химического равновесия, позволяя быстрее достигать состояния равновесия системы.

Система называется *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), с выхода 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.

Кинетика гетерогенной катализитической реакции

Гетерогенная катализитическая 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.

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

$$W = k' K_A P_A = k P_A^0 (1 - x) \text{ или } W = k C_A^0 (1 - x),$$

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.

8.2. 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 °C. 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.

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 200 °C. Показать, что реакция является необратимой, т. е. равновесие сильно сдвинуто в сторону образования продуктов (воды и пропилена).

Экспериментальная установка

В работе используется современная каталитическая установка, которая может работать в ручном и автоматическом режимах. Основные узлы и системы установки (рис. 8.1):

- система дозировки газа;
- система дозировки паров жидкости;
- блок реактора;
- система хроматографического анализа;
- система коммуникаций и термошкаф;
- система управления и сбора данных на основе компьютера.

Система дозировки газа, который необходим для транспорта паров изопропанола, состоит из баллона с гелием, редуктора и регулятора расхода газа – масс-флюо-контроллера (MFC). MFC управляетя от компьютера и объединяет три элемента: задатчик расхода, исполнительный элемент и измеритель расхода.

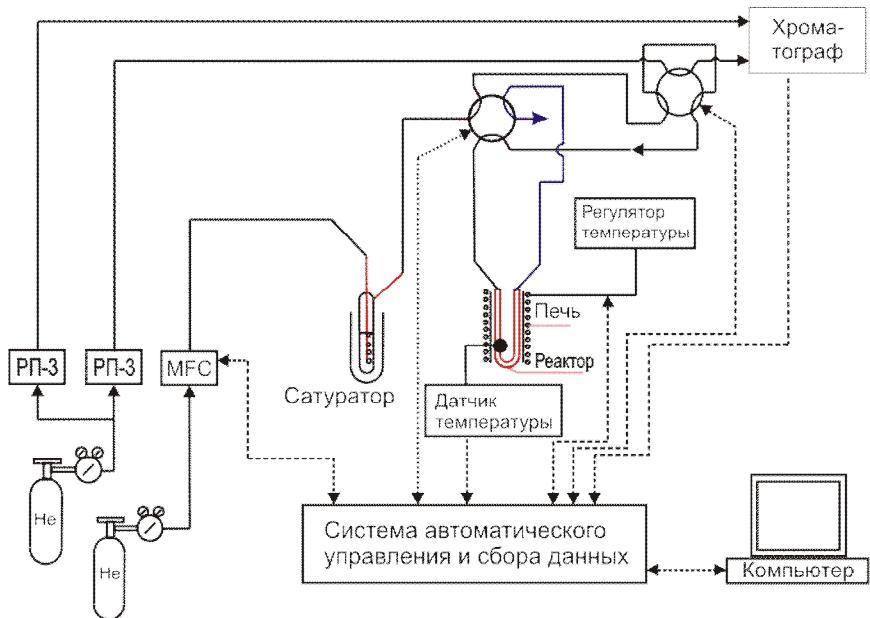


Рис. 8.1. Устройство установки, используемой в работе К-21

Исходное вещество (изопропанол) залито в сатуратор. Пары изопропанола подаются в реактор в токе гелия. В реакторе реализуется режим полного вытеснения. Реактор закреплён внутри термошкафа и помещён в безградиентную печь. Количество катализатора в реакторе равно 1 см^3 .

Система управления установкой и сбора данных работает под управлением программы Himlab. Экспериментальная установка и метод газовой хроматографии, который используется для выполнения лабораторной работы, описаны в первой части пособия [1]. Перед выполнением работы нужно прочесть эти описания.

Система хроматографического анализа выполнена на базе модифицированного хроматографа «ЛХМ-8мд». 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 «ЛХМ-8мд» снабжен набивной колонкой (неподвижная фаза – карбовакс) и детектором по теплопроводности (катализатором). Измеряемой величиной является площадь пика.

Система управления и сбора данных управляет компьютером. Она может работать в ручном режиме, когда задание уставок температуры, скорости потока газа, команды переключения кранов, пуск и конец анализа производятся оператором, используются соответствующие окна на экране монитора, или в автоматическом режиме, под управления заранее составленной программы-таймера⁸.

Подготовка к работе

Для знакомства с установкой следует изучить её схему и просмотреть видеофильм к этой работе. Выполнение данной лабораторной работы занимает почти всё время занятия, поэтому порядок выполнения работы и обработки данных следует уяснить заранее.

Катализатор загружается в реактор персоналом кафедры, объём катализатора в реакторе равен 1 см³.

Установку включает персонал кафедры. Студенты начинают работу, когда установка уже включена.

Основная часть измерений выполняется при работе установки под управлением программы-таймера, однако в начале работы рекомендуется записать несколько хроматограмм вручную. Для этого необходимо выполнение следующих действий.

Визуально проверить наличие расхода газовой смеси (в сатураторе с изопропанолом должны быть видны пузырьки).

Измерить расход газовой смеси с помощью пенника и сопоставить с расходом в окнах программы HimLab3. Начальный расход смеси (1,0 мл/с) задаётся лаборантом при включении установки.

Проверить положение нулевой линии на хроматограмме. Нажать кнопку **Ноль**, появится окошко, имитирующее шкалу стрелочного прибора, стрелка должна быть примерно в середине шкалы.

Проконтролировать температуру реактора. Начальная температура (около 200 °C) задана при включении установки.

⁸ Имеются две разные программы. Основная программа управления установкой называется HimLab3.exe. Короткая программа-таймер, задающая для конкретного опыта последовательность переключения кранов, температуру реактора и поток газа, имеет расширение TMR (от TIMER), пишется оператором, который сам выбирает имя. Предлагаются варианты программы-таймера с именами 200.TMR, 220.TMR и т. п., где цифра – это температура реактора, заданная в программе.

Задать положение крана № 1: **Исходная смесь**. Поле для управления краном № 1, обозначенное **S1**, находится в главном окне программы, справа от кнопки **Wax**. Нужно щёлкнуть по полю **S1** и выбрать положение крана **Вверх**.

Запустить запись хроматограммы, через 150 с остановить запись. Последний пик соответствует изопропанолу.

Задать положение крана № 1: **Вниз > Продукты**.

Запустить запись хроматограммы, через 150 с остановить запись. Первые два пика соответствуют пропилену и дизопропиловому эфиру, который образуется в небольших количествах. Следующий пик – это изопропанол.

Проведение измерений

Перед началом записи под управлением программы-таймера нужно ещё раз проконтролировать положение базовой линии на хроматограмме. После запуска автоматической записи необходимо продолжать следить за положением базовой линии, но делать это нужно визуально, не используя кнопку **Ноль**. Хроматограмма должна целиком располагаться выше нулевой отметки. Дело в том, что при оцифровке аналогового сигнала от детектора участкам хроматограммы с отрицательной полярностью присваивается значение «0». Если это происходит, то хроматограмма искажается.

Проведение опыта под управлением программы-таймера показано в видеофильме к этой работе. Например, чтобы провести опыт при температуре реактора 200 °C, необходимо выполнить следующие действия.

В основном окне программы нажать **ФАЙЛ > Запустить программу**. Выбрать программу 200.tmr, нажать кнопку **Открыть**, посмотреть текст программы, в поле **Идентификатор** написать номер группы, свою фамилию и температуру опыта (941_ivanov_200). Для запуска программы-таймера нажать **OK**.

Программа выполняет регистрацию и запись хроматограмм ИРС и СПР при заданной температуре и нескольких значениях потока ИРС. Результаты сохраняются в папке C:\data 2013 kin или аналогичной. Посмотреть их можно из программы HimLab3. В используемой версии программы HimLab3 просмотр данных возможен только после завершения работы программы-таймера. После завершения работы программы-таймера нужно открыть сохранённые данные и выписать их в журнал (это проще, чем распечаты-

вать). Для просмотра данных следует нажать **Выбор**, выбрать выполненный опыт (он будет последним в списке). В поле справа появится список хроматограмм, которые были записаны в данном опыте. Если выбрать одну из хроматограмм, то ниже появляются её параметры, в том числе площади пиков. Если при записи хроматограмм их первичная обработка была выполнена корректно, то саму хроматограмму можно не открывать. Поэтому важно непрерывно следить за ходом опыта. В ином случае потребуется открыть хроматограмму и выполнить обработку повторно, изменив параметры, указанные в нижней части этого окна. Ошибки обработки обычно связаны с пропуском пиков или с неудачным проведением базовой линии.

Результаты нужно занести в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Результаты опыта

u , мл/с	$\tau = 1/u$, с	C_0	C	$\ln(C_0/C)$
1,5				
1,0				
0,5				
0,2				
0,15				

Результаты опыта при температуре _____ °С. $V_{\text{кат-ра}} = 1$ мл. Значения скорости u указаны ориентировочно. C_0 и C – площади пиков изопропанола на хроматограммах ИРС и СПР

После того как результаты выписаны, запустить регистрацию данных при другой температуре, указанной лаборантом или преподавателем. При этом можно обрабатывать уже полученные данные, используя программы Origin или Excel и не забывая периодически контролировать запись хроматограмм. Необходимо знание площадей пиков изопропанола до и после реактора при каждой скорости потока.

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 число частиц, обрабатываются по тем же формулам, что и данные, полученные в закрытой системе (см. разд. 8.3). Например, для реакции первого порядка справедливо соотношение

$$\ln(C_0 / C) = kt. \quad (8.1)$$

Различие 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). Казалось бы, в изучаемой реакции число частиц меняется: одна молекула изопропанола распадается на две – пропилен и воду. Действительно, если бы в реактор подавался чистый изопропанол, то при обработке данных нужно было бы это учитывать. Но поскольку концентрация паров изопропанола мала, а под числом частиц здесь понимается общее число частиц, включая газ-носитель, то формула (8.1) всё-таки применима.

Для нахождения константы скорости первого порядка интегральным методом необходимо построить зависимость $\ln(C_0/C)$ от времени контакта. Одновременно можно сделать суждение о порядке реакции. Поскольку предполагается первый порядок, то для расчёта константы скорости нет необходимости пересчитывать площади пиков изопропанола в концентрацию.

Расчёт энергии активации по трём значениям константы скорости реакции, измеренной при трёх температурах, несложен.

Таблица 8.2

Таблица для расчёта энергии активации реакции

T	$1000/T$	k	$\ln(k)$

Контрольные вопросы к работе К-21

1. Проточные реакторы полного смешения и идеального вытеснения. Время контакта.
2. Реакция без изменения числа частиц в реакторе полного смешения.
3. Реакция без изменения числа частиц в реакторе идеального вытеснения.

4. Схема установки, используемой в работе. Подключение б-портового крана по схеме крана-дозатора.

5. Кинетика гетерогенно-катализитической 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 к работе К-21

1. Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика: Учеб.-метод. пособие / В. А. Рогов, Е. С. Рудаков, С. С. Арзуманов и др. Новосибирск: НГУ, 2013. Ч. 1. Химическая термодинамика. С. 210–225.

8.3. 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	$C_A^0 = \frac{n'_A}{u_0}$, $C_A = \frac{n'_A}{u}$	моль/л
v_i	Стехиометрический коэффициент	Знак: для реагента (–), для продукта (+)	Безразм.
W	Скорость реакции	$W = \frac{1}{v_i} \frac{1}{V_p} \frac{dn_i}{dt}$	(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

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A.$$

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:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k C_A + \frac{u_0 C_A^0}{V_p} - \frac{u C_A}{V_p}.$$

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 одним из реагентов 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.

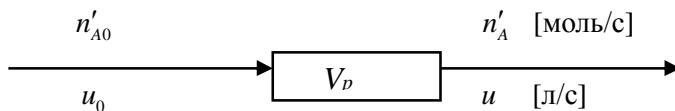
В закрытой системе скорость любой химической реакции по определению равна

$$W = \frac{1}{V_A} \frac{1}{V_P} \frac{dn_A}{dt}. \quad (8.2)$$

Отсюда

$$\frac{dn_A}{dt} = V_A V_P W. \quad (8.3)$$

Для реакции в открытой системе в реакторе полного смешения



уравнение (8.3) необходимо дополнить слагаемыми, описывающими изменение количества вещества А в реакторе за счёт его втекания и вытекания:

$$\frac{dn_A}{dt} = V_A V_P W + n'_A - n'_A.$$

В стационарном случае

$$-V_A V_P W = n'_A - n'_A.$$

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 $x = (n'_A - n'_A) / n'_A$, получаем

$$-V_A V_P W = n'_A x.$$

Поскольку $n'_A = C_A^0 \cdot u_0$, а $u_0 = V_p / \tau$, последнее равенство можно записать также в виде

$$-V_A W = \frac{C_A^0}{\tau} x, \quad (8.4)$$

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

$$\boxed{-\frac{x}{\nu_A W} = \frac{\tau}{C_A^0}}. \quad (8.5)$$

Пример 4. Реакция первого порядка, протекающая с увеличением числа частиц $A \longrightarrow B + C$.

Подставляя в равенство (8.4) $\nu_A = -1$, имеем

$$W = \frac{C_A^0}{\tau} x. \quad (8.6)$$

Теперь нужно выразить скорость реакции W через степень превращения, используя закон действующих масс:

$$W = k_1 C_A = k_1 \frac{n'_A}{u} = k_1 \frac{n'_{A0}(1-x)}{u_0(1+x)} = k_1 C_A^0 \frac{(1-x)}{(1+x)}. \quad (8.7)$$

Подставляя выражение (8.7) в уравнение (8.6), 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

$$\frac{u}{u_0} = \frac{n'_A + n'_B + n'_C}{n'_{A0}} = \frac{n'_{A0}(1-x) + n'_{A0}x + n'_{A0}x}{n'_{A0}} = \frac{n'_{A0}(1+x)}{n'_{A0}} = (1+x). \quad (8.8)$$

Отсюда следует

$$u = u_0(1 + x).$$

Пример 5. Реакция второго порядка с уменьшением числа частиц
 $2A \longrightarrow B$.

В этом случае вместо уравнений (8.6)–(8.8) имеем:

$$\frac{x}{2W} = \frac{\tau}{C_A^0}, \quad (8.9)$$

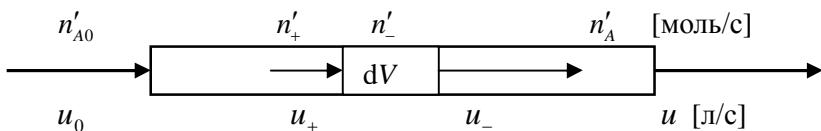
$$\frac{u}{u_0} = \frac{n'_A + n'_B}{n'_{A0}} = \frac{n'_{A0}(1-x) + 0,5 \cdot n'_{A0}x}{n'_{A0}} = \frac{n'_{A0}(1-0,5x)}{n'_{A0}} = (1-0,5x), \quad (8.10)$$

$$W = k_2 C_A^2 = k_1 \left(\frac{n'}{u} \right)^2 = k_2 \frac{(n'_0(1-x))^2}{(u_0(1-0,5x))^2} = k_2 (C_A^0)^2 \frac{(1-x)^2}{(1-0,5x)^2}. \quad (8.11)$$

Подставляя выражение (8.11) в уравнение (8.9), 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 A на входе в объём dV обозначим n'_+ , на выходе из него — n'_- . Обозначения u_+ и u_- вводятся аналогично. Степень превращения вещества A к моменту, когда оно попадает в объём dV , равна x .



Применяя к реактору с объёмом dV уравнение (8.2), получаем:

$$n'_+ - n'_- = -v_A W \cdot dV,$$

$$n'_{A0}(1-x) - n'_{A0}(1-x-dx) = -v_A W \cdot dV,$$

$$n'_{A0} \cdot dx = -v_A W \cdot dV.$$

Отсюда

$$-\frac{dx}{v_A W} = \frac{dV}{n'_{A0}} = \frac{dV}{u_0 C_A^0}.$$

Интегрируя, получаем $-\int_0^x \frac{dx}{v_A W(x)} = \int_0^{V_p} \frac{dV}{u_0 C_A^0} = \frac{V_p}{u_0 C_A^0} = \frac{\tau}{C_A^0}$.

Окончательно получаем

$$-\int_0^x \frac{dx}{v_A W(x)} = \frac{\tau}{C_A^0}. \quad (8.12)$$

Остается установить вид зависимости W от x и провести интегрирование. Интересно сопоставить это уравнение с уравнением (8.5) 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 (8.12) 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:

$$\int_0^x \frac{(1+x)dx}{k_1 C_A^0 (1-x)} = \frac{1}{k_1 C_A^0} \left(\int_0^x \frac{dx}{(1-x)} + \int_0^x \frac{x dx}{(1-x)} \right),$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(1-x)} = -\ln(1-x) \Big|_0^x = -\ln(1-x),$$

$$\int_0^x \frac{xdx}{(1-x)} = \int_0^x \left(\frac{x}{(1-x)} + 1 - 1 \right) dx = \int_0^x \left(\frac{x+1-x}{(1-x)} - 1 \right) dx = \\ = \int_0^x \left(\frac{1}{(1-x)} - 1 \right) dx = -\ln(1-x) - x.$$

В результате получаем:

$$\frac{1}{k_1 C_A^0} [-2\ln(1-x) - x] = \frac{\tau}{C_A^0},$$

$$-2\ln(1-x) - x = k_1 \tau.$$

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 W 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 (8.12) 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.

9. 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

$$h\nu = \Delta E. \quad (9.1)$$

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 (9.1) 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. 9.1 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 9.1

Характеристики ядер некоторых элементов

Изо-топы	Спин ядра	Резонансная частота v_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	$3,36 \cdot 10^{-3}$

9.1. 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:

$$\vec{\mu} = \vec{P} \cdot (q/2mc). \quad (9.2)$$

Попробуем применить уравнение (9.2) 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. Справедливо 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_l . Это эквивалентно утверждению, что энергия магнита не зависит от его ориентации, если магнитное поле отсутствует.

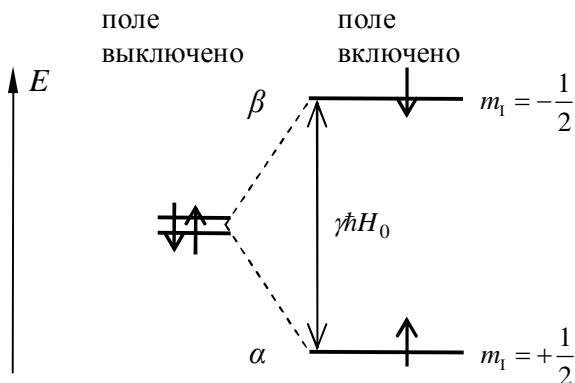


Рис. 9.1. Расщепление уровней энергии ядра со спином $I = 1/2$ в магнитном поле. Резонанс наблюдается, когда расстояние между уровнями энергии $\gamma \hbar H_0$ соответствует энергии кванта приложенного электромагнитного поля $h\nu_I$.

Когда магнитное поле H_0 приложено вдоль оси z , магнитный момент согласно классической физике приобретает энергию

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -\mu_z H_0, \quad (9.3)$$

где μ_z – проекция $\vec{\mu}$ на ось z .

Квантовый аналог выражения (9.3) имеет вид

$$E = -\gamma \hbar m_l \cdot H_0.$$

Для ядра со спином I имеется $2I + 1$ невырожденных энергетических уровней, соответствующих всем возможным значениям $m_l = +I, +(I-1), \dots, -I$. Ядерный магнитный резонанс будет наблюдаться на частоте

$$\nu_I = \left| (\gamma / 2\pi) H_0 \Delta m_I \right|.$$

Правила отбора для рассматриваемых переходов $\Delta m_I = \pm 1$. Поэтому

$$\nu_I = \frac{\gamma H_0}{2\pi}. \quad (9.4)$$

На рис. 9.1 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 десятков и сотен МГц, т. е. радиочастотному диапазону спектра.

9.2. Спектры ЯМР и их интерпретация

Мы ограничимся кратким рассмотрением метода протонного магнитного резонанса (ПМР), когда в качестве резонирующих ядер выступают ядра водорода ^1H (протоны).

9.2.1. Химический сдвиг

Уравнение (9.4), 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. По этой причине условием резонанса будет условие

$$\nu_I = \frac{\gamma H_0 (1 - \sigma)}{2\pi},$$

где σ – так называемый химический сдвиг, который рассчитывают по формуле

$$\sigma = \frac{\nu_I - \nu_{\text{SiMe}_4}}{\nu_0}.$$

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 v_I относительно v_{SiMe_4} составляет обычно только десятки и сотни герц, а рабочая частота спектрометра – десятки и сотни мегагерц, то оказывается, что величину σ 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 $v_I - v_{\text{SiMe}_4}$ 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. 9.2 дан спектр протонного магнитного резонанса (^1H ЯМР) бромэтана. Видно, что сигналы протонов, принадлежащих разным функциональным группам молекулы, расположаются в различных областях спектра. При этом сигналы протонов различных функциональных групп расщеплены: для метильной группы характерен триплет, а сигнал метilenовой группы представляет собой квартет. Причина появления мультиплетной структуры сигналов ЯМР будет разъяснена в разд. 9.2.2.

9.2.2. Мультиплетная структура фрагментов спектра

Это явление представляет собой следствие непрямого (косвенного) ядерного спин-спинового взаимодействия. Косвенным взаимодействие называется 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.

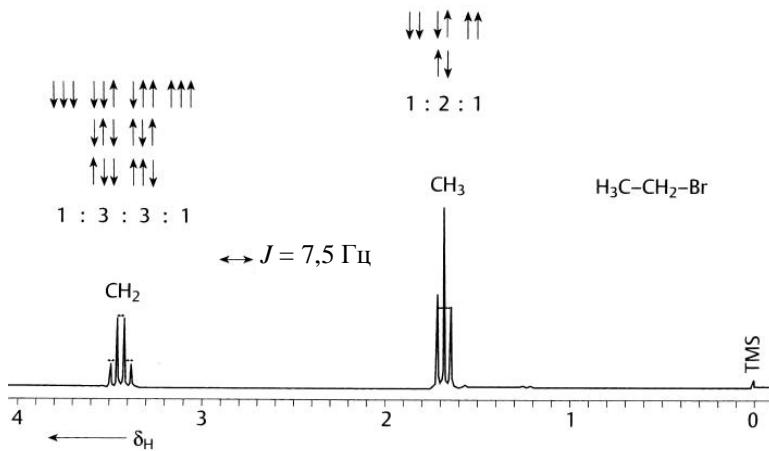


Рис. 9.2. Спектр протонного магнитного резонанса (^1H ЯМР) бромэтана в растворе CDCl_3 . Константа J спин-спинового взаимодействия между протонами метильной и метиленовой групп равна 7,5 Гц

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

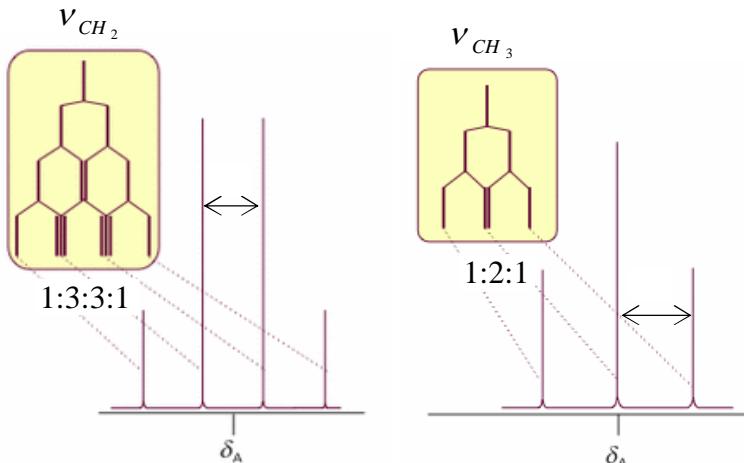


Рис. 9.3. Возникновение мультиплетной структуры в спектре протонного магнитного резонанса (^1H ЯМР) бромэтана за счёт косвенного ядерного спин-спинового взаимодействия между протонами соседних групп

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. 9.3). Вырождение приводит к уменьшению числа линий в мультиплете (до $n + 1$) и к увеличению интенсивности центральных компонент. Например, для CH_2 -группы в бромэтане 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. 9.2, 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).

9.2.3. 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 OH -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 .

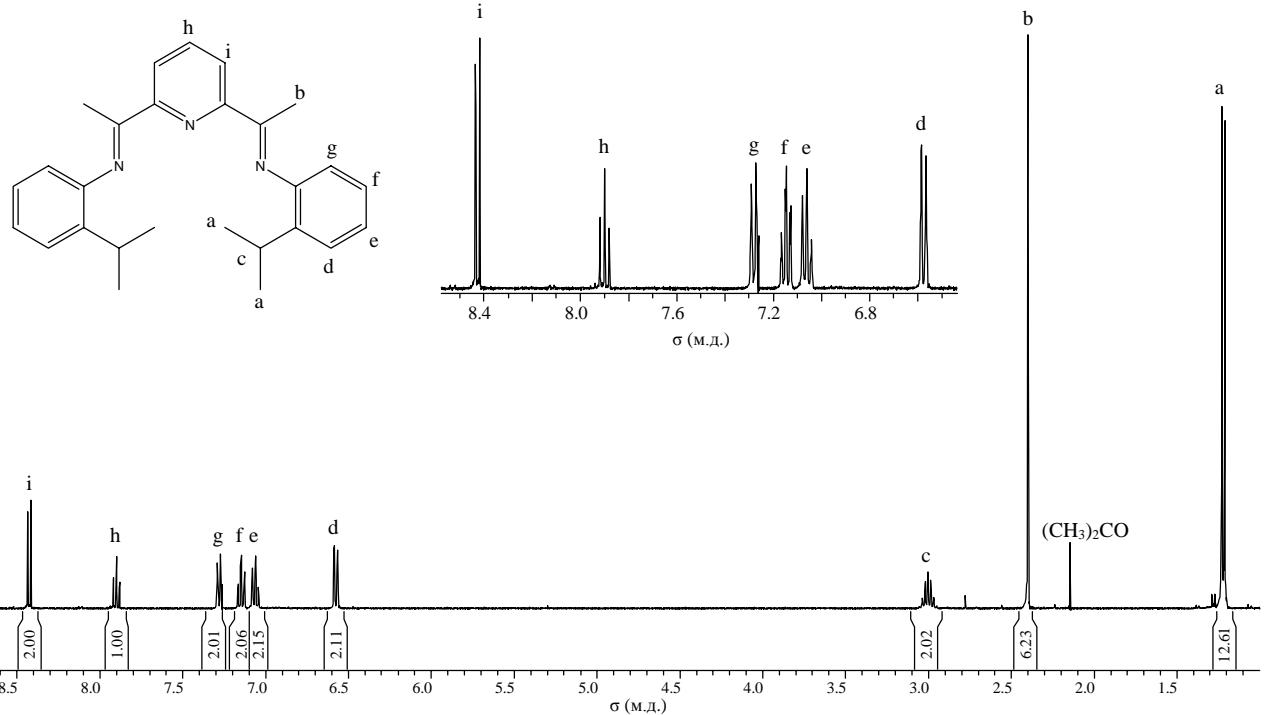


Рис. 9.4. ^1H ЯМР-спектр 2,6-бис[1-(2-изопропилфенилимино)этил]пиридина в CDCl_3 (числа под сигналами обозначают интегральные величины)

9.2.4. 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. 9.4).

9.2.5. 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 называется 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.

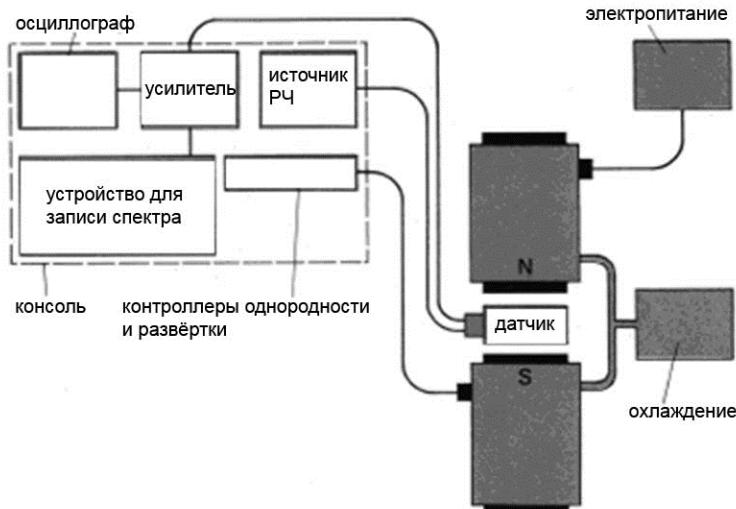


Рис. 9.5. Блок-схема ЯМР-спектрометра высокого разрешения

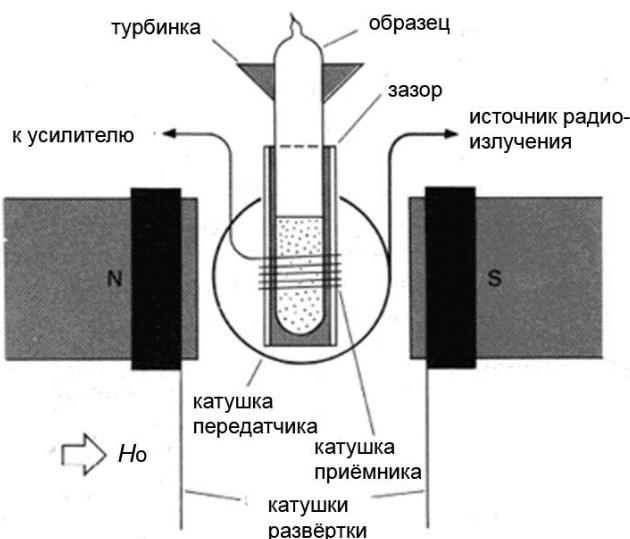


Рис. 9.6. Схематическое расположение исследуемого образца в магните ЯМР-спектрометра

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. 9.5). Исследуемый образец должен располагаться в магнитном поле, в этом же месте должны быть расположены устройства облучения образца радиочастотой и детектирования сигнала резонанса (рис. 9.6). 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.

9.2.6. 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 измене-

ния либо поля H_0 , либо частоты v . 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.

9.3. Введение в импульсную спектроскопию ЯМР

9.3.1. Уравнения Блоха

Классическое рассмотрение движения магнитного момента в магнитном поле H_0 необходимо для понимания импульсной ЯМР Фурье-спектроскопии, поэтому остановимся на этом подробнее.

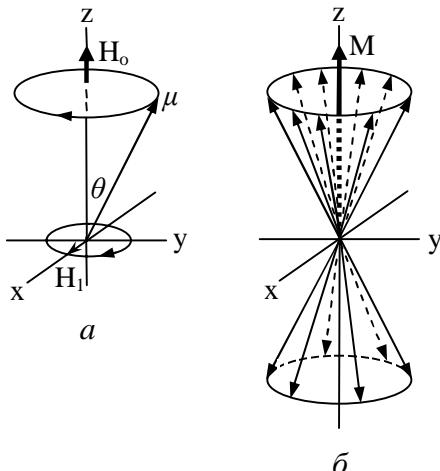


Рис. 9.7. Магнитный момент в магнитном поле: *a* – прецессия магнитного момента μ вокруг направления постоянного магнитного поля H_0 . Вектор ВЧ-поля H_1 вращается в плоскости xy ; *б* – прецессия ансамбля одинаковых магнитных моментов ядер с $I = 1/2$. Результирующая макроскопическая намагниченность 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 $\bar{\mu}$: $\bar{M} = \sum_i \bar{\mu}_i$

(рис. 9.7), или в терминах полного спинового углового момента

$$\bar{M} = \gamma \bar{P}. \quad (9.5)$$

Поскольку образец макроскопический, действие на него внешнего магнитного поля \bar{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 (9.5), можно получить

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{H} \times \vec{M}. \quad (9.6)$$

Квазистационарное решение уравнения (9.6) представляет собой прецессию \vec{M} вокруг направления магнитного поля с угловой частотой $\vec{\omega}_l = -\gamma \vec{H}$. Частота $\gamma H / 2\pi$ называется 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:

$$\frac{d}{dt}M_z = -(M_z - M_0)/T_1, \quad (9.7)$$

$$\frac{d}{dt}M_x = -M_x/T_2, \quad \frac{d}{dt}M_y = -M_y/T_2. \quad (9.8)$$

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 невязких 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. 9.7). 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 (9.6)–(9.8) и вспоминая правила определения компонент векторного произведения $\vec{H} \times \vec{M}$, получаем уравнения Блоха:

$$\begin{aligned}\frac{dM_z}{dt} &= -\gamma [H_1 \cos(\omega t) \cdot M_y + H_1 \sin(\omega t) \cdot M_x] - (M_z - M_0) / T_1, \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma [H_0 \cdot M_x - H_1 \cos(\omega t) \cdot M_z] - M_y / T_2, \\ \frac{dM_x}{dt} &= \gamma [H_1 \sin(\omega t) \cdot M_z + H_0 \cdot M_y] - M_x / T_2.\end{aligned}$$

9.3.2. 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 $\omega_i = \gamma H_0$.

9.3.3. Стационарный эксперимент

В обычном стационарном эксперименте детектируется компонента намагниченности v , фаза которой сдвинута на 90° по отноше-

нию 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 , v и

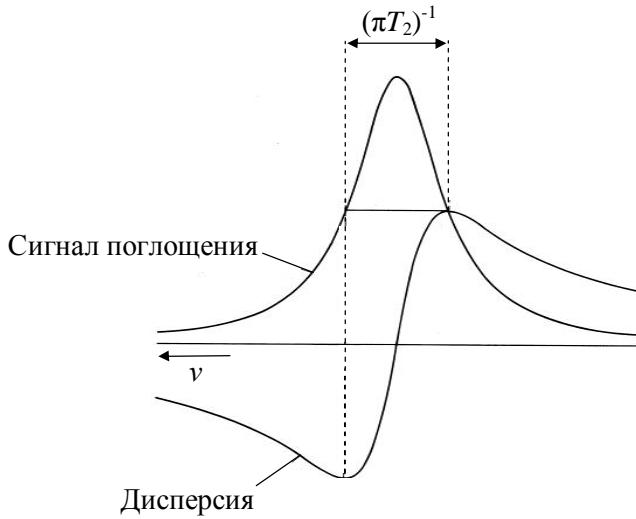


Рис. 9.8. Лоренцева форма линии поглощения v и дисперсии u согласно уравнениям (9.9)

M_z определяются из уравнений Блоха для врачающейся системы координат при условии $\frac{dM_z}{dt} = 0$, $\frac{du}{dt} = 0$, $\frac{dv}{dt} = 0$. Несложно рассчитать, что тогда

$$\begin{aligned} M_z &= \frac{M_0 [1 + T_2^2 \cdot (\omega_i - \omega)^2]}{T_2^2 \cdot (\omega_i - \omega)^2 + 1 + T_1 \cdot T_2 \cdot \gamma^2 H_1^2}, \\ u &= \frac{M_0 \gamma H_1 T_2 \cdot (\omega_i - \omega)}{T_2^2 \cdot (\omega_i - \omega)^2 + 1 + T_1 \cdot T_2 \cdot \gamma^2 H_1^2}, \\ v &= \frac{M_0 \gamma H_1 T_2}{T_2^2 \cdot (\omega_i - \omega)^2 + 1 + T_1 \cdot T_2 \cdot \gamma^2 H_1^2}. \end{aligned} \quad (9.9)$$

Аналогичные выражения в единицах частоты могут быть получены при замене $\omega_i = 2\pi\nu_i$, $\omega = 2\pi\nu$. На рис. 9.8 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 заселённостей уровней рассматриваемого перехода. Сигнал поглощения v пропорционален

$$g(v) = \frac{2T_2}{1 + 4\pi^2 T_2^2 (v_i - v)^2},$$

Ширина на полувысоте линии поглощения равна $(\pi T_2)^{-1}$ в единицах частоты, $g(v)$ – 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 $(\pi T_2^*)^{-1}$.

9.3.4. 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 xy . 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.

Величина τ_p , при которой $\theta = \pi/2$, называется 90° -м импульсом, а величина τ_p , при которой $\theta = \pi$, – 180° -м импульсом (рис. 9.9)

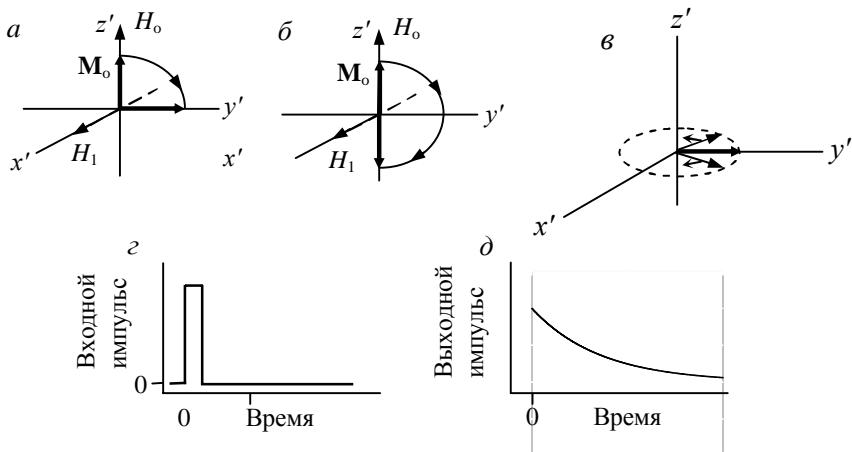


Рис. 9.9. Действие радиочастотного импульса на намагниченность: *a* – действие 90° -го; *b* – 180° -го импульсов на намагниченность M_0 во вращающейся системе координат. 90° -й импульс вдоль оси x' (90_x -й импульс) поворачивает M от равновесного положения до совпадения с осью y' ; *c* – спад M при расфазировании магнитных моментов; *д* – входной сигнал – 90° -й импульс, соответствующий случаю *a*; *е* – 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 \bar{M} направлена точно по оси y' , (см. рис. 9.9, *a*). 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 \bar{M} с частотой ω в плоскости xy . По мере развития поперечной релаксации сигнал уменьшается (см. рис. 9.9, *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 $\vec{\mu}$ ($\sum \vec{\mu} = \bar{M}$) быстро расходится, и M стремится к нулю. На рис. 9.10, *a* 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 \bar{M} будет лежать вдоль оси y' . Однако \bar{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 экспоненциальный спад M_{xy} , но и эффект интерференции с опорным сигналом (рис. 9.10, *б*). Спад M , следующий за 90° -м импульсом, несёт

спектральную информацию, выявляемую в ЯМР-Фурье-спектроскопии.

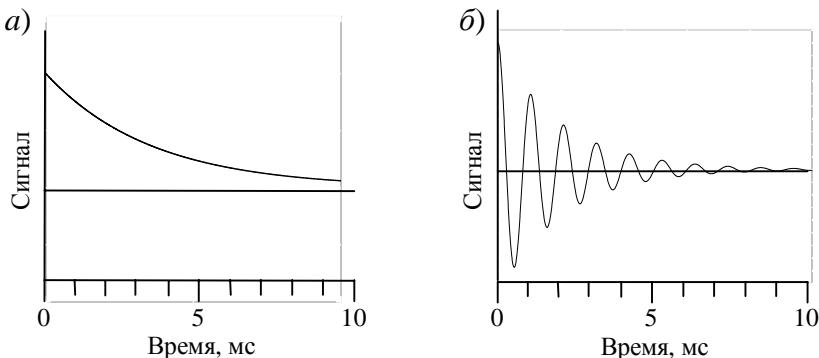


Рис. 9.10. Спад индуцированного сигнала: *а* – при высокой частоте, точно равной ларморовой; *б* – при расстройке ВЧ относительно резонанса

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 записываются 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 называется 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.

9.3.5. 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

$$F(v) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(+i2\pi v) dt \quad (9.10)$$

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(v) \exp(-i2\pi v) dv.$$

Осуществляя преобразования Фурье спада свободной индукции $f(t)$, который представляет собой суперпозицию ряда затухающих гармонических функций, получают спектр ЯМР $F(v)$, 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 v_c , выбирается близкой к резонансным частотам исследуемых ядер, поэтому $H_{\text{эфф}} \approx H_1$. Как следует из принципа неопределенности, $\Delta E \cdot \Delta \tau \sim h$, $\Delta v \cdot \Delta \tau \sim 1$, рассматриваемый прямоугольный импульс τ_p будет

содержать целый набор частот $v_c \pm 1/\tau_p$. Можно показать, что распределение амплитуд радиочастотного магнитного поля в результате импульса длительностью τ_p на частоте v_c описывается функцией (9.11), графически представленной на рис. 9.11:

$$H_1\tau_p(v) \sim \sin[\pi(v - v_c)\tau_p]/(\pi(v - v_c)\tau_p). \quad (9.11)$$

Распределение, представленное на рис. 9.11, показывает, что частотное представление $F(v)$ эквивалентно короткому импульсу во временном представлении $f(t)$. Два представления связаны математической процедурой Фурье-преобразования согласно выражениям (9.10).

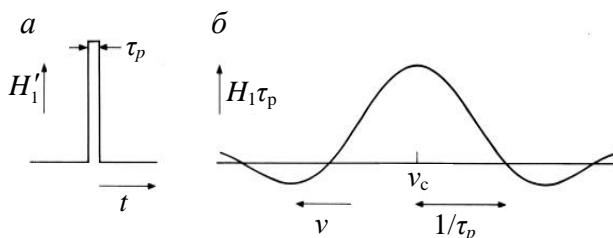


Рис. 9.11. Представление монохроматического радиочастотного импульса: *а* – во временном; *б* – частотном представлениях

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.

9.3.6. 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. 9.9, *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 xy 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 называется релаксацией. Релаксация приводит к тому, что сигнал ЯМР, определяемый по величине намагниченности в плоскости xy , затухает во времени (см. рис. 9.9, *д*).

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 заселённостей уровней α и β . Возвращение M_0 на ось z и возвращение разности заселённостей 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 (9.7) 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. 9.9, 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 веер 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. 9.9, 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 маг-

нитных 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 .

9.3.7. 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. 9.12). 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. 9.10, а.

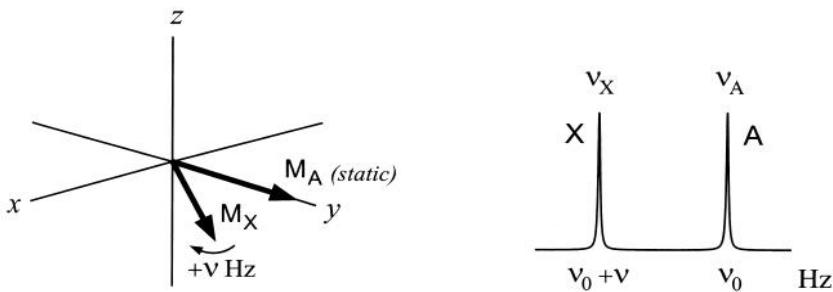


Рис. 9.12. Возникновение химических сдвигов во вращающейся системе координат

Результирующий спад свободной индукции от образца, содержащего ядра сорта A и X , будет представлять собой сумму «чистой» экспоненты и экспоненты, модулированной частотой $v_A - v_X$. 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. 9.13 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 c присутствуют ядра типа a и типа b . Спектр ЯМР образца c содержит четыре сигнала. Соответствующий этому спектру спад свободной индукции имеет более сложный вид, чем спад свободной индукции образца a . 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 характеристическое время затухания синусоид определяется шириной соответствующего пика, а частота синусоид – химическим сдвигом. На рис. 9.13 показано, каким образом можно получить обычный спектр ЯМР, имея в распоряжении сложный сигнал спада свободной индукции.

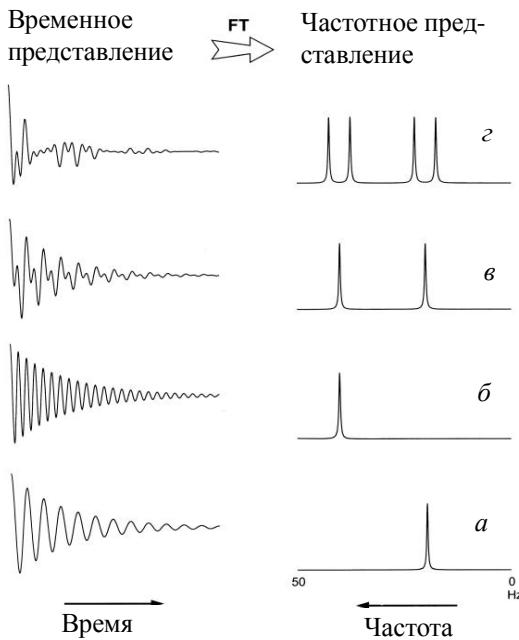


Рис. 9.13. Фурье-преобразование (FT) сигнала спада свободной индукции (временное представление) приводит к соответствующим спектрам ЯМР (частотное представление): *а*, *б* – одна частота; *в*, *г* – две и четыре частоты

9.4. 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, призывающих 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.

нений 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 изощрённых 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. 9.14). 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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

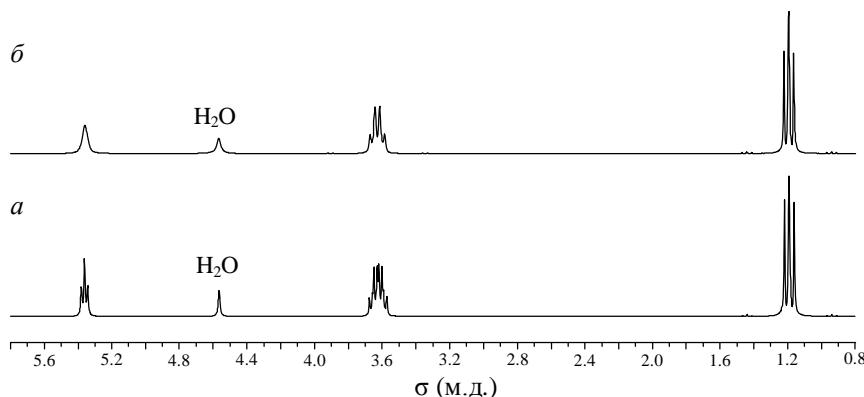


Рис. 9.14. ^1H ЯМР-спектр этилового спирта: *a* – без добавления кислоты; *б* – после добавления кислоты

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 CH_3 -группе примыкает CH_2 -группа. На основании аналогичных

соображений линию при $\delta = 5,4$ м. д. можно отнести к OH-протону спирта. Так как CH₂-группа находится между OH- и CH₃-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. 9.2.2). Результатом такого взаимодействия будет дублет квартетов при $\delta = 3,6$ м. д. (см. рис. 9.14, а).

После добавления небольшого количества кислоты (см. рис. 9.14, б) происходит уширение линий триплета OH-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 OH-группы относительно магнитного момента CH₂-группы. Из-за этого исчезает соответствующее спин-спиновое взаимодействие, и спектр CH₂-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.

9.4.1. Термодинамические измерения

Как уже отмечалось, интегральная интенсивность линии спектра ЯМР пропорциональна числу резонирующих ядер образца. Поэтому, если изучается равновесие

$$A \leftrightarrow B, \quad (9.12)$$

отношение концентраций соединений A и B 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 A и B. В этом случае спектр ЯМР соединений A и B усредняется, и экспериментально удаётся наблюдать только одну общую линию. Экспериментально измеренные параметры ЯМР χ_H этой линии, такие как

химический сдвиг, ширина, скорость спин-решёточной релаксации и другие, определяются согласно следующему соотношению:

$$\chi_H = P_A \chi_A + P_B \chi_B, \quad (9.13)$$

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:

$$\chi_H = P \chi_{ML} + (1-P) \chi_L, \quad (9.14)$$

$$[M]_0 = [M] + [ML]. \quad (9.15)$$

Уравнение (9.15) является уравнением материального баланса, а (9.14) – следствием (9.13) 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:

$$P = \frac{[ML]}{[L]_0}. \quad (9.16)$$

В свою очередь,

$$[ML] = K[M][L]_0, \quad (9.17)$$

где K – константа устойчивости комплекса ML, образующегося по схеме



Выразив $[M]$ из (9.17) и подставив в (9.15), получаем:

$$[ML] = K[M]_0 [L]_0 (1 + K[L]_0)^{-1}.$$

Используя (9.16), 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 .

9.4.2. 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 (9.12) или (9.18). 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 .

9.5. Ядерный магнитный резонанс в парамагнитных комплексах

9.5.1. 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. Результирующим 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 вкладами: 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 – гиромагнитное 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 называется величина, характеризующая связь между магнитным моментом (намагниченностью) вещества и магнитным полем) (рис. 9.15).

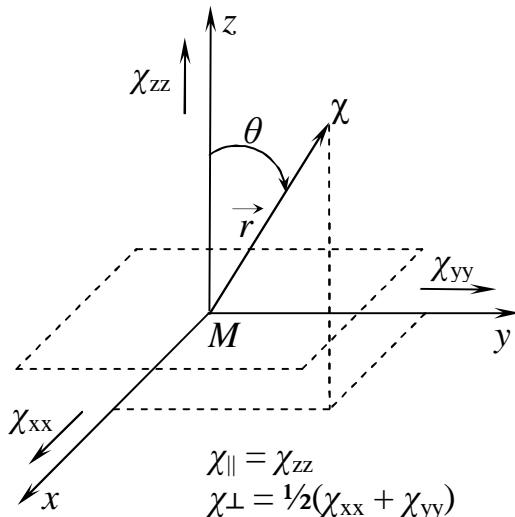


Рис. 9.15. Тензор магнитной восприимчивости χ и его проекции χ_{xx} , χ_{yy} , χ_{zz} в декартовой системе координат

Восприимчивость N ядер со спином I определяется выражением

$$\chi = N \frac{g_N^2 \beta_N^2 I(I+1)}{3kT}.$$

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.

9.5.2. 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 комплексо-

образовании. Основными характеристиками являются величины парамагнитных сдвигов и скоростей парамагнитной релаксации.

Исследования методом ЯМР парамагнитных комплексов проводят 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 составами 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

$$\delta = \delta_{ML} P_{ML} + \delta_L (1 - P_{ML}), \quad (9.19)$$

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 (9.19) 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

$$R_{2P} = P_M R_{2P}^{(M)} + P_M (2\pi\delta_p^{(M)})^2 \tau_{ex}, \quad (9.20)$$

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 (9.20) 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.

9.6. Работа Я-1. Определение термодинамических параметров изомеризации ацетилацетона

Целью работы является определение величин изменения энталпии и энтропии тautомерной изомеризации ацетилацетона.

Известно, что ацетилацетон представляет собой смесь двух изомеров – енольной и кето-формы, которые находятся в равновесии:

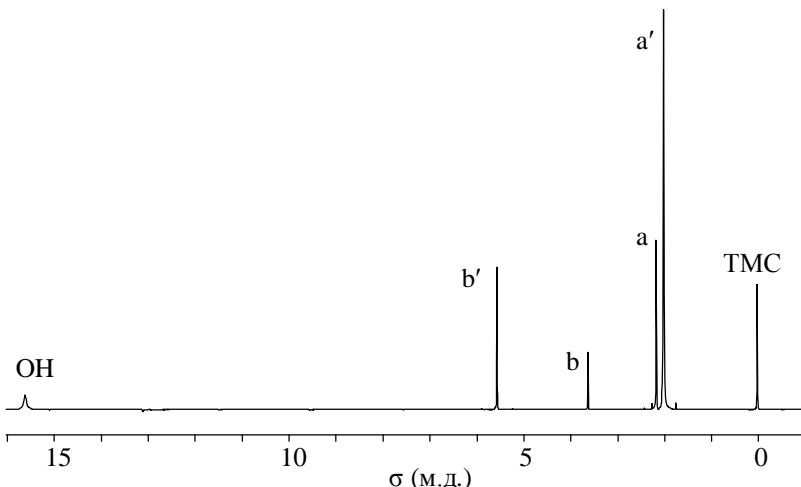
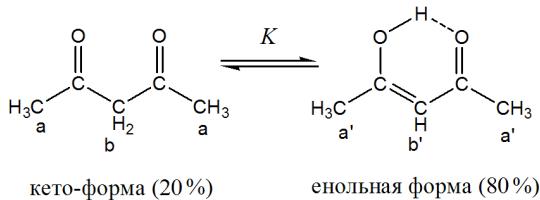


Рис. 9.16. ЯМР-спектр ацетилацетона в CCl_4 при комнатной температуре

В спектре ^1H ЯМР (рис. 9.16) 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

$$K = \frac{[\text{енольная форма}]}{[\text{кето-форма}]} \quad (9.21)$$

Тогда изменение изобарного потенциала для кето-енольной таутомерии можно представить в виде

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K$$

или

$$\Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = -RT \ln K. \quad (9.22)$$

Выражение (9.22) перепишем следующим образом:

$$-\frac{\Delta H_T^0}{T} + \Delta S_T^0 = R \ln K.$$

Анализируя температурную зависимость константы K , можно получить значения ΔH_T^0 и ΔS_T^0 .

Методика проведения эксперимента

Для выполнения работы необходимы:

- стандартная ампула ЯМР диаметром 5 мм;
- автоматическая регулируемая микропипетка на 0,1–1 мл;
- 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 кетоформы ацетилацетона при комнатной температуре из отношения интегральных интенсивностей сигналов CH_3 -групп, иными словами, определяют K по формуле (9.21).
4. Повышают температуру на 5–8 °C и вновь определяют K .
5. Получают зависимость $K = f(T)$ в 5–10 точках до температуры 80 °C. Строят график зависимости $R \ln K$ от $1/T$, аппроксимируют эту зависимость прямой линией.
6. Используя метод наименьших квадратов (МНК) и предполагая, что ΔH_T^0 и ΔS_T^0 не зависят от температуры, из отсекаемого отрезка и тангенса угла наклона зависимости $R \ln K$ от $1/T$ получают ΔH^0 и ΔS^0 . Определяют величины стандартных отклонений $\sigma_{\Delta H}$ и $\sigma_{\Delta S}$ на основании общих выражений, приведённых ниже:

$$y = px + q; \quad (9.23)$$

$$p = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}; \quad q = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}; \quad (9.24)$$

$$\sigma_p = \left(\frac{\sigma_y^2}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad \sigma_q = \left(\frac{\sigma_y^2 (\sum x_i^2)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (9.25)$$

где x_i и y_i – экспериментальные значения x и y ; σ_y определяется уравнением

$$\sigma_y^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2}{n-1};$$

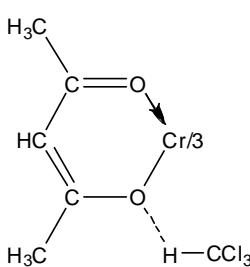
$y_i = R \ln K$; $x_i = 1/T$; $p = -\Delta H^0$; $q = \Delta S^0$; n – число точек в эксперименте; \bar{y}_i – это значения y_i на прямой, определяемой из уравнения (9.23) с учётом p и q , найденных по МНК, и экспериментальных значений x_i .

Полученные результаты заносят в итоговую таблицу.

T, K	K	ΔH^0	$\sigma_{\Delta H^0}$	ΔS^0	$\sigma_{\Delta S^0}$

9.7. Работа Я-2. Измерение константы устойчивости лабильного комплекса хлороформа с трис(ацетилацетонатом) хрома(III)

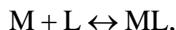
Установлено, что взаимодействие хлороформа с трис(ацетилацетонатом) хрома(III), Cr(acac)_3 , осуществляется по механизму внешнесферного комплексообразования. Присоединение CHCl_3 к атому кислорода ацетилацетонатного лиганда Cr(acac)_3 в комплексе $\text{Cr(acac)}_3 \times \text{CHCl}_3$ происходит за 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 $\text{M} = \text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{L} = \text{CHCl}_3$. Константа устойчивости K определяется как

$$K = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}.$$

Целью работы является нахождение значения константы K .

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 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ по аналогии с выражением (9.14) можно написать:

$$\Delta\nu_{1/2,\text{набл.}} = P\Delta\nu_{1/2P} + (1 - P)\Delta\nu_{1/2S}, \quad (9.26)$$

где P – вероятность нахождения молекулы CHCl_3 в комплексе $\text{Cr}(\text{acac})_3 \times \text{CHCl}_3$, а $\Delta\nu_{1/2P}$ и $\Delta\nu_{1/2S}$ определяются соотношениями:

$$\Delta\nu_{1/2P} = \Delta\nu_{1/2}^{(M)} + \Delta\nu_{1/2}^{(V)} + \Delta\nu_{1/2}^{(L)}, \quad (9.27)$$

$$\Delta\nu_{1/2S} = \Delta\nu_{1/2}^{(V)} + \Delta\nu_{1/2}^{(L)}. \quad (9.28)$$

В этих формулах $\Delta\nu_{1/2}^{(M)}$ – ширина линии CHCl_3 в комплексе $\text{Cr(acac)}_3 \times \text{CHCl}_3$; $\Delta\nu_{1/2}^{(V)}$ – 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 (9.27) и (9.28) выражение (9.26) можно представить в виде

$$\Delta\nu_{1/2,\text{набл.}} = P\Delta\nu_{1/2}^{(M)} + \Delta\nu_{1/2}^{(V)} + \Delta\nu_{1/2}^{(L)}. \quad (9.29)$$

Для молекул, не взаимодействующих с парамагнитным комплексом ($P = 0$), соотношение (9.29) будет выглядеть как

$$\Delta\nu_{1/2,\text{набл.}}^{(\text{эм.})} = \Delta\nu_{1/2,\text{эм.}}^{(V)} + \Delta\nu_{1/2,\text{эм.}}^{(L)}. \quad (9.30)$$

В качестве вещества, не образующего комплекса с Cr(acac)_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

$$\Delta\nu_{1/2}^{(V)} \approx \Delta\nu_{1/2,\text{эм.}}^{(V)}.$$

Кроме того, с достаточной точностью можно полагать, что в диамагнитных растворах ширина всех линий приблизительно одинакова:

$$\Delta\nu_{1/2}^{(L)} \approx \Delta\nu_{1/2,\text{эм.}}^{(L)}.$$

Обозначим разность наблюдаемой ширины линии CHCl_3 в присутствии Cr(acac)_3 ($\Delta\nu_{1/2,\text{набл.}}$) и ширины линии эталона в этом же растворе ($\Delta\nu_{1/2,\text{набл.}}^{(\text{эм.})}$) как

$$\Delta\nu_{1/2} = \Delta\nu_{1/2,\text{набл.}} - \Delta\nu_{1/2,\text{набл.}}^{(\text{эм.})}. \quad (9.31)$$

Тогда, вычтя выражение (9.30) из выражения (9.29), получим:

$$\Delta\nu_{1/2} = P\Delta\nu_{1/2}^{(M)}. \quad (9.32)$$

Вероятность нахождения CHCl_3 в комплексе с Cr(acac)_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 (9.32) можно привести к виду

$$\Delta \nu_{1/2} = \Delta \nu_{1/2}^{(M)} \frac{\alpha K[L]_0}{1 + K[L]_0}. \quad (9.33)$$

Здесь $\alpha = [M]_0/[L]_0$; $[M]_0$ и $[L]_0$ – общие концентрации М и L. Так как $\alpha \ll 1$, в уравнении (9.33) учтено, что $[L] \approx [L]_0 = [\text{CHCl}_3]_0$.

Таким образом, как видно из (9.33), константу устойчивости можно определить из анализа зависимости ширины линии CHCl_3 ($\Delta \nu_{1/2}$) от концентрации CHCl_3 .

Методика проведения эксперимента и расчёт величины константы устойчивости

Для выполнения работы необходимы:

- 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);
- три-ацетилацетонат хрома(III) (0,015 г).

Порядок выполнения работы

1. Непосредственно в ампулу ЯМР взвешивают 15 мг обезвоженного $\text{Cr}(\text{acac})_3$.

2. Микропипеткой в ампулу с взвешенным $\text{Cr}(\text{acac})_3$ добавляют 0,4 мл CHCl_3 , 0,2 мл CCl_4 и 0,03 мл циклогексана (эталон). Получается раствор, содержащий 0,068 М $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 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 (9.31) вычисляют разность:

$$\Delta \nu_{1/2} = \Delta \nu_{1/2, \text{набл.}} - \Delta \nu_{1/2, \text{этал.}}$$

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 (9.33), 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 МНК. 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 (9.23)–(9.25):

$$y = px + q; \quad x = \frac{1}{[\text{CHCl}_3]_0}; \quad y = \frac{\alpha}{\Delta\nu_{1/2}};$$

$$p = \frac{1}{\Delta\nu_{1/2}^{(M)} K}; \quad q = \frac{1}{\Delta\nu_{1/2}^{(M)}}; \quad K = \frac{q}{p};$$

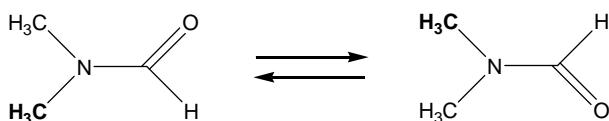
$$\sigma_K^2 = \left(\frac{\sigma_q p + \sigma_p q}{p^2} \right)^2; \quad \sigma_{\Delta\nu_{1/2}^{(M)}}^2 = \left(\frac{1}{q^2} \right)^2 \sigma_p^2.$$

Полученные результаты заносят в итоговую таблицу.

p	q	σ_p	σ_q	K	σ_K	$\Delta\nu_{1/2}^{(M)}$	$\sigma_{\Delta\nu_{1/2}^{(M)}}$

9.8. Работа Я-6. Определение энергии активации заторможенного вращения метильных групп в N,N-диметилформамиде методом динамического ЯМР

Известно, что молекулы органических соединений могут существовать в виде нескольких конформеров в том случае, если в них происходит изменение относительной ориентации атомов или групп атомов. Наиболее часто в конформационном анализе рассматривается вращение фрагментов молекулы друг относительно друга вокруг соединяющей их химической связи. Характерным примером является вращение двух метильных групп вокруг связи C–N в диметилформамиде:



Однако при комнатной температуре в спектре ¹H ЯМР диметилформамида наблюдаются два сигнала от неэквивалентных метильных групп (рис. 9.17).

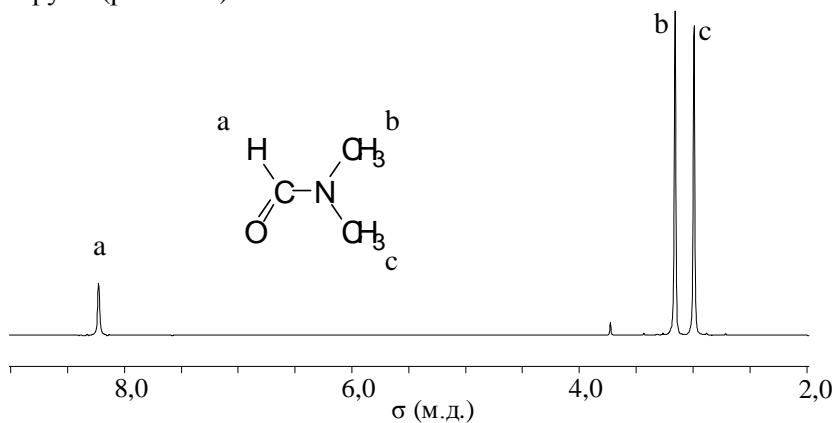
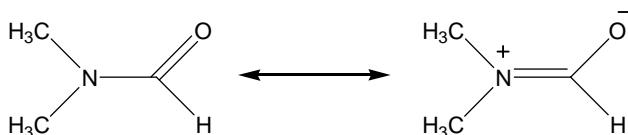


Рис. 9.17. ¹H ЯМР-спектр диметилформамида при комнатной температуре

Это означает, что внутримолекулярный обмен положениями между метильными группами происходит с очень низкой частотой, поскольку энергия активации подобного процесса составляет

несколько десятков килоджоулей на моль. Время пребывания метильных групп в цис- и транс-положениях по отношению к карбонильной группе достаточно велико в шкале времени ЯМР, и протоны этих групп находятся в различном химическом окружении, поэтому в спектре ^1H ЯМР присутствует два сигнала.

То, что вращение вокруг связи C–N заторможено, можно объяснить в рамках теории резонанса, представив молекулу ДМФА в виде двух канонических структур (связь C–N в ДМФА является частично двойной):



При повышении температуры от 20 до 150 °С заторможенное вращение вокруг C–N-связи ускоряется, в результате чего метильные группы меняются местами, а следовательно, изменяется их положение (химические сдвиги) в спектре ЯМР. Так, при 20 °С (практически в отсутствие обмена) наблюдаются два сигнала неэквивалентных метильных групп, в то время как при 150 °С (быстрый обмен) можно обнаружить один сигнал двойной интенсивности, характерный для двух эквивалентных метильных групп ДМФА.

Таким образом, изменения температуру и анализируя наблюдаемые изменения формы и положения сигналов в спектре ^1H ЯМР диметилформамида, мы можем получить информацию о константе скорости заторможенного вращения метильных групп в молекуле. Подобный метод называется *динамическим ядерным магнитным резонансом* (ДЯМР).

Методом ДЯМР изучается также ряд других превращений:

- конформационные переходы в циклических системах;
- вырожденные и невырожденные внутримолекулярные перегруппировки;
- меж- и внутримолекулярные реакции обмена (протонный обмен, обменные реакции с участием металлоганических групп);
- перегруппировки координационных полизэров и лигандный обмен.

Метод ДЯМР весьма эффективен для исследования скоростей динамических процессов, однако следует отметить, что с его помощью можно изучать только эффекты химического обмена, константы скоростей которых лежат в диапазоне ($10\text{--}10^{-5}\text{ c}^{-1}$).

Целью данной работы является определение констант скоростей (при нескольких температурах) и энергии активации заторможенного вращения метильных групп в N,N-диметилформамиде.

Для выполнения работы необходимы:

- спектрометр Bruker DPX-250 NMR;
- автоматическая регулируемая микропипетка на 100–1000 мкл;
- стеклянная ампула диаметром 5 мм;
- N,N-диметилформамид.

Порядок выполнения работы

1. Поместить в ампулу ЯМР диаметром 5 мм 0,6 мл диметилформамида, добавить 5 % объёмн. эталона – гексаметилдисилоксана (ГМДС). Ампулу плотно закрыть или запаять.

2. Записать спектр ЯМР диметилформамида при комнатной температуре, отнести линии в спектре.

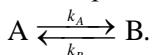
3. Увеличить температуру в датчике до 100 °C, записать спектры ^1H ЯМР диметилформамида в диапазоне 100–150 °C, каждый раз увеличивая температуру с шагом в 5–10 °C (температура кипения диметилформамида равна 153 °C).

4. Определить резонансные частоты сигналов метильных групп во всех спектрах, данные занести в таблицу.

T, °C	ν_1	ν_2	$\nu_1 - \nu_2$

Обработка результатов

Заторможенное вращение метильных групп в диметилформамиде может быть представлено как обратимая химическая реакция:



Очевидно, что константы скорости прямой и обратной реакции одинаковы: $k_A = k_B = k$. Среднее время жизни молекулы в одном из состояний выражается формулой

$$\tau = \frac{1}{k}.$$

В случае медленного обмена можно оценить значения характерного времени заторможенного вращения τ при разных температурах по формуле (9.34):

$$\tau = \frac{\sqrt{2}}{\pi(\nu_A - \nu_B)} \left[1 - \left(\frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_A - \nu_B} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (9.34)$$

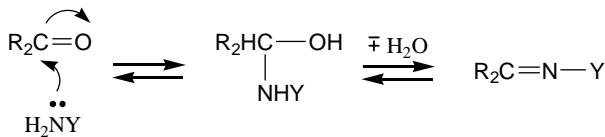
где ν_A и ν_B – частоты линий (в Гц), наблюдаемых при комнатной температуре при отсутствии обмена, ν_1 и ν_2 – частоты тех же линий в экспериментальном спектре при повышенной температуре.

При обработке данных следует определить характерное время заторможенного обмена τ по формуле (9.34) и константу скорости k . Затем построить график в координатах $\ln(k) - 1/T$, аппроксимировать полученную зависимость прямой и определить E_a заторможенного вращения из тангенса угла наклона согласно логарифмической форме уравнения Аррениуса: $\ln k = \ln k_0 - E_a/RT$.

9.9. Работа Я-7. Изучение кинетики реакции салицилового альдегида с анилином методом ЯМР

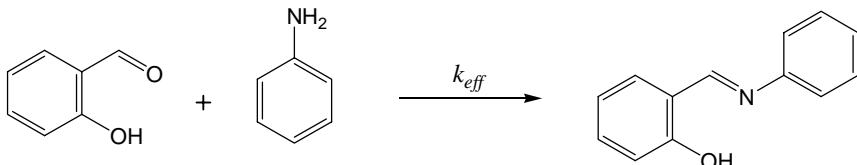
Известно, что устойчивые N-замещённые имины (основания Шиффа) могут быть синтезированы из ароматических аминов и карбонильных соединений [12–14]. Существует большое количество примеров применения данных соединений в биологии и аналитической химии: различные производные оснований Шиффа могут выступать 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 [15–18]. 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 четырёххлористом углероде. В рассматриваемой системе методом ¹H ЯМР удается 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.



Поэтому целью работы является определение эффективной константы скорости реакции k_{eff} при разных температурах и энергии активации, а также нахождение порядка реакции по анилину. Порядок реакции по анилину может отличаться от первого, поскольку амин в данном случае является одновременно и реагентом, и катализатором.

Необходимое оборудование и реагенты:

- спектрометр Bruker DPX-250 NMR;
- регулируемые микропипетки на 20–200 и 100–1000 мкл;
- цилиндрические стеклянные ампулы ЯМР диаметром 5 мм;
- салициловый альдегид;

- анилин;
- четырёххлористый углерод.

Работа Я-7 выполняется в двух вариантах: Я-7А и Я-7Б.

Я-7А. Определение энергии активации

Подготовка опыта

Приготовить стоковый раствор⁹ 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 .

Начало кинетических измерений

Установить температуру 30 °С, поместить образец 1 в датчик спектрометра, термостатировать несколько минут, после чего записать спектр ^1H 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, подать команду **kinetics6**, начать накопление данных. Установить задержку между соседними записываемыми спектрами 60 с. На первом участке кинетической кривой записать 10–20 спектров. Затем вновь подать команду **kinetics6**, установить задержку между соседними записываемыми спектрами 240 с и записать 10–20 спектров на втором участке кинетической кривой. При необходимости записать спектры на третьем участке, вновь увеличив интервал между соседними спектрами. Промежуток времени, в течение которого происходил перезапуск программы **kinetics6**, нужно измерить и в дальнейшем учесть при обработке данных.

⁹ Стоковым раствором называют заранее приготовленный раствор, из которого отбирают необходимое количество вещества для проведения реакции.

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.

При каждой из четырёх температур определить интегральные интенсивности сигналов СН-протонов салицилового альдегида и основания Шиффа во всех спектрах, данные занести в таблицу.

t , с	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 СН-протонов альдегида в момент времени t и в начальный момент времени; P_t и P_0 – интегральные интенсивности сигналов СН-протонов основания Шиффа в момент времени t и в начальный момент времени соответственно.

Обработка результатов

Реакцию салицилового альдегида с анилином можно записать в виде



где A – салициловый альдегид, B – анилин, P – основание Шиффа. Тогда по закону действующих масс для бимолекулярной реакции

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] = -k_{eff}[A], \text{ где } k_{eff} = k_1[B]. \quad (9.35)$$

Как сказано выше, порядок реакции по анилину может отличаться от первого, но в данном случае это не важно. Проинтегрировав выражение (9.35), получим зависимость концентрации салицилового альдегида от k_{eff} и t :

$$\ln \left[\frac{[A_0]}{[A_t]} \right] = k_{eff} t, \quad (9.36)$$

где $[A_t]$ – концентрация салицилового альдегида в момент времени t , $[A_0]$ – концентрация салицилового альдегида в начальный момент времени.

Считая, что ширина линий СН-протонов альдегида одинакова, можно заменить в выражении (9.36) концентрации на соответствующие интегральные интенсивности сигналов и построить зависи-

мость $\ln(A_0/A_t)$ 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

$$\ln k_{eff} = \ln A - E_a/RT, \quad (9.37)$$

построить график в координатах $(\ln k_{eff} - 1/T)$, аппроксимировать полученную зависимость прямой и определить E_a из тангенса угла наклона.

Я-7Б. Определение порядка реакции по анилину

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 $[Salal]$ = 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
$V_{сток. р-ра}$, 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 °C, поместить образец 1 в датчик спектрометра, терmostатировать 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, подав команду **kinetics6**, указать задержку между спектрами (в секундах) и количество спектров.

Повторить измерения с образцами 2–5 при других концентрациях анилина.

Определить интегральные интенсивности сигналов СН-протонов салицилового альдегида и основания Шиффа в каждом спектре, данные занести в таблицу.

t , с	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 СН-протонов альдегида в момент времени t и в начальный момент времени; P_t и P_0 – интегральные интенсивности сигналов СН-протонов 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 $W = k_1[\text{Salald}][\text{PhNH}_2]^n = k_{eff}[\text{Salald}]$ и соответственно $k_{eff} = k_1[\text{PhNH}_2]^n$, прологарифмировав выражение для эффективной константы скорости реакции, получим:

$$\ln k_{eff} = \ln k_1 + n \ln [\text{PhNH}_2]. \quad (9.38)$$

Воспользовавшись уравнением (9.38), построить график в координатах $\ln k_{eff} - \ln [\text{PhNH}_2]$, аппроксимировать полученную зависи-

мость прямой и определить порядок реакции по анилину из тангенса угла наклона.

Контрольные вопросы к работам Я-1–Я-7

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 порядки больше, чем ширина линий в растворе?
13. 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).
14. Почему сигнал ОН-группы салицилового альдегида исчезает сразу после добавления анилина (работа Я-7)?
15. Почему сигнал ОН-группы енольной формы ацетилацетона шире сигналов CH- и CH₃-групп (работа Я-1)?

Библиографический список к работам Я-1–Я-7

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. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1978. Т. 1. С. 488–491.
13. Кери Ф., Сандерг Р. Углублённый курс органической химии. М.: Химия, 1981. Т. 1. С. 295–297.
14. Березин Б. Д. Курс современной органической химии. М.: Высш. шк., 1999. С. 218–219.
15. Cordes E. H., Jencks W. P. On the Mechanism of Schiff Base Formation and Hydrolysis // J. Am. Chem. Soc. 1962. Vol. 84. № 5. P. 832–837.
16. 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. Vol. 95. № 13. P. 4277–4287.
17. Zamaraev K. I., Nekipelov V. M., Talsi E. P. Concerted mechanisms of acid-base catalysis in coordination sphere of metal complexes // Catal. Lett. 1990. Vol. 5. P. 127–142.
18. Magar B. K., Kirdant A. S., Shelke V. A., Shankarwar S. G., Chondhekar T. K. Kinetic study of N-Salicylidene-aniline Spectrophotometrically // J. Chem. Pharm. Res. 2011. Vol. 3. P. 116–123.

10. РАБОТА СО СПЕКТРОФОТОМЕТРАМИ ПРИ РЕГИСТРАЦИИ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ

Спектрофотометр “Shimadzu UVmini 1240”

На дисплее спектрофотометра в окне *Mode Menu* выбрать режим *Kinetics*.



Для этого нажать кнопку «4» и *ENTER*. Далее каждое действие подтверждать, нажимая *ENTER*. Задать условия эксперимента. Нажать на кнопку «1» и ввести требуемое значение длины волны (нм). Во всплывающем окне выбрать *NO*. Для выбора единиц измерения времени нажать кнопку «5» несколько раз, выбрать секунды. Установить продолжительность эксперимента. Для этого нажать на кнопку «2» и

ввести требуемое значение времени (например, 1800 с). Кнопкой «3» установить частоту регистрации данных (например, 10 с) и ввести общее количество точек – 181 ($1800/10 + 1 = 181$).

Поместить кювету в кюветное отделение, для коррекции нулевой линии нажать *AUTO ZERO*, дождаться звукового сигнала. Запустить регистрацию (кнопка *Start*).

Сохранение кинетической кривой (далее – кинетики)

Для сохранения кинетики нажать «F4», затем – «F2» (сохранить). Всего может быть сохранено не более шести файлов данных. Выбрать номер файла, который необходимо переписать, например «1». На вопрос: «*Переписать файл?*» – ответить *OK*. Ввести имя файла. Буквы выбирать из списка, цифры можно вводить с клавиатуры. После окончания ввода имени файла нажать «F1» (End).

Перенос данных в компьютер

Возвратиться в окно *Mode Menu*, нажав несколько раз клавишу *RETURN*, нажать служебную клавишу «F3».

Запустить на компьютере программу UV Data Manager. Выбрать директорию с фамилией преподавателя, в которую будут сохранены

данные. Нажать кнопку **Connect**¹⁰, выбрать порт **COM1**. На экране появится список файлов, выбрать номер нужного файла. Нажать **Save** и **OK**. Файл сохранён во внутреннем формате, можно закрыть программу. Для преобразования файла в таблицу данных в формате ASCII используется макрос программы Excel. На рабочем столе открыть файл формата *.xlsm под названием **blank**. Сразу сохранить его в той же директории, что и экспериментальные данные под новым именем. Выделить ячейку A1, зайти в **Вид > Макросы**, выбрать **ReadShimFileKin** и нажать **Выполнить**. В открывшемся окне выбрать свой файл, открыть его. Выделить в таблице нужные колонки, скопировать данные в буфер и перенести их в программу Origin, в которой производится дальнейшая обработка.

Спектрофотометр “Agilent 8453”

Включение

Включить компьютер и спектрофотометр. После окончания тестирования оранжевый цвет индикатора сменится на зелёный.



(красный цвет для лампы Vis и желтый для UV на экране внизу слева). Если они не горят, указателем мышки щёлкнуть на изображение этих ламп и затем нажать **Lamp On**. Для выключения ламп во время длительного перерыва надо щёлкнуть на их изображения и нажать **Lamp Off**.

Нажать указателем мышки кнопку **blank** (внизу справа на экране). Прибор снимет базовую линию, относительно которой будут снимать спектры. В качестве базовой линии можно снять и кювету с растворителем, если её предварительно поставить в кю-

Запустить программу работы спектрофотометра (Instrument 1 online). На вопрос программы **Operator Name and Password** ответить **Cancel**.

После выхода программы в рабочее состояние убедиться, что лампы UV и Vis включены

¹⁰ Символы кнопок на дисплее компьютера выделены жирным шрифтом.

ветное отделение. Базовую линию нужно снимать после 15–20-минутного прогрева спектрофотометра. Эта линия появится во всплывшем окне. Убедившись, что базовая линия записана без искажений и выглядит как прямая с усиливающимися шумами в инфракрасной части, можно это окно закрыть. Спектрофотометр готов к работе.

Регистрация кинетических кривых (кинетик)

Для регистрации кинетик по изменению оптической плотности во времени необходимо войти в меню **Mode** и нажать **Kinetics**. Программа перейдет в режим измерения кинетик. Откроется новое окно.

В новом окне нажать кнопку **Time & Setup** и в открывшемся окне задать условия эксперимента (длины волн, на которых снимаются кинетики, диапазон значений оптической плотности, полное время эксперимента и интервал между точками). Закрыть окно.

Нажать кнопку **Blank** для записи базовой линии.

После записи базовой линии поставить кювету с исследуемым раствором в кюветное отделение.

Нажать кнопку **Time Based Measurement**. В открывшемся окне необходимо найти свою директорию и ввести имя файла, в который будут записаны кинетики. После этих действий откроется новое окно, где будет виден процесс записи кинетики и появится кнопка **Start**. При её нажатии запускается регистрация. Отметим, что во время эксперимента прибор снимает в каждой временной точке не поглощение на одной длине волны, а весь спектр, т. е. регистрируется набор спектров. Этот набор можно посмотреть, если войти в меню **View** и далее выбрать команду **All Spectra**.

После окончания эксперимента можно подвести указатель мышки к выбранной кинетике и щелкнуть левой кнопкой. Появится таблица, в которой кинетики представлены в цифровой форме.

Сохранение кинетик на жёсткий диск

Для сохранения всех кинетик на жёсткий диск необходимо войти в меню **File**, войти в **Save** и нажать **All Data As**. Откроется окно, в котором нужно найти свою директорию и ввести имя файла (не более шести символов, расширение .kd).

Для сохранения одной кинетики на жёсткий диск необходимо её выделить. Выделение кинетики производится так же, как выделение

спектра. Войти в меню **File**, войти в **Save** и нажать **Selected Spectrum As**. Откроется окно, в котором нужно найти свою директорию и ввести имя файла (не более шести символов, расширение .kd).

При сохранения кинетик в формате ASCII, который можно использовать для представления данных в графическом редакторе Origin, следует учитывать, что в этот формат кинетики можно импортировать только по одной. Поэтому сначала нужно выделить кинетику, войти в меню **File**, войти в **Export Selected Data As** и выбрать расширение .csv (это расширение ASCII-файлов, записываемых программой спектрофотометра). В открывшемся окне найти свою директорию, указать имя файла и сохранить его. Действуя таким образом, можно последовательно сохранить все кинетики, находящиеся в кинетическом окне.

Для загрузки в программу спектрофотометра кинетик, которые были ранее сохранены в формате программы спектрофотометра, войти в меню **File**, войти в **Load Data**, в открывшемся окне указать директорию и найти требуемый файл (с расширением .kd).

Для перехода в программу измерения спектров в меню **Mode** нажать кнопку **Standart**.

Спектрофотометр “Cary-50”

Включение и подготовка к записи. Для выполнения лабораторной работы по химической кинетике включите компьютер, связанный со спектрофотометром, запустите программу **Kinetics** и дождитесь зелёного сигнала светофора. Чтобы задать условия эксперимента (параметры, указанные в скобках, соответствуют работе К-7), нажмите кнопку **Setup** и в появившемся окне задайте рабочую длину волны (410 нм), периодичность измерения оптической плотности (2 с). Выберите единицы



измерения времени регистрации спектра (мин), предельное значение оптической плотности (1.0) и способ записи кинетики (Simple collect). Задайте продолжительность эксперимента (5 мин).

На странице **Options** выберите способ отображения данных (**Individual Data**). Убедитесь, что на странице **Accessories** не сделано никаких пометок.

На странице **Analyze** выберите **Auto Calculate > Simple Calculate**, диапазон времени, в котором будет происходить обработка данных (0–2 мин), предполагаемый порядок реакции (нулевой). В большинстве работ предлагаемая автоматическая обработка данных является вспомогательной и не исключает обработку данных вручную после записи всех кинетик. В окне **Samples** выберите количество образцов в серии (Sample 1).

На странице **Reports** введите комментарий и поставьте галочки в клеточках **Results**, **Graph**, **User Data Form**. В поле **Autoconvert** обязательно выберите **Select for ASCII (csv)**.

На странице **Auto Store** выберите **Storage On (Prompt at Start)**. Нажмите кнопку **OK**.

Регистрация кинетик

Приготовьте кювету с раствором сравнения или кювету с чистой водой и поставьте её в кюветное отделение. При горящем зелёном сигнале светофора нажмите кнопку **Zero**, затем **OK**. Как только загорится зелёный сигнал светофора, прибор готов к проведению экспериментов.

Приготовьте рабочий раствор, в котором идёт исследуемая реакция, замените в кюветном отделении раствор сравнения на рабочий раствор и нажмите кнопку **Start**. Укажите путь сохранения данных и введите имя вашего файла с расширением **.bkn**. Нажмите кнопки **Save** и **OK**. Начинается отсчёт времени для выполнения финальных операций перед началом записи кинетики. Если никаких операций делать не требуется – нажмите кнопку **OK**. Начнётся регистрация кинетики. В правом верхнем углу экрана отображается время эксперимента, а в левом верхнем углу – значение оптической плотности. Результаты эксперимента показаны в нижней части экрана.

Чтобы распечатать результаты, нажмите кнопку **Print**.

Подготовьте очередной опыт. Удалите из кюветного отделения кювету с раствором № 1 и поставьте кювету с очередным исследуемым раствором. Удалите отчёт от предыдущего опыта (**Clear report**), нажмите кнопку **Start**, введите имя файла, нажмите **Save**, затем **OK**. В появившемся окне ещё раз нажмите **OK**.

Может возникнуть ситуация, когда реакция идёт быстро и заданный интервал времени для обработки данных оказывается слишком большим. Это приведёт к пониженной точности обработки данных, а в случае реакции нулевого порядка – к грубой ошибке. Чтобы внести поправку, необходимо нажать на кнопку **Recalculate**, выбрать другой диапазон для обработки данных и нажать **OK**.

Для проверки выполнения закона БЛБ установите в кюветное отделение первый из серии растворов, приготовленных для выполнения этой части работы.

Перед началом измерений необходимо изменить настройки в окне **Setup**. Длину волны оставить такой же, задать время записи кинетики – 10 с. В окне **Options** выбрать режим **Overlay Data**.

В окне **Analyze** убрать автоматическую обработку данных.

В окне **Samples** указать количество образцов (например, 5).

Нажать кнопку **Start**, ввести имя файла *.BKN, в качестве первого образца установить кювету с чистым растворителем, с водой или буферным раствором. После записи данных для всех образцов распечатать отчёт, который появляется в нижней части экрана.

11. СПИСОК УЧЕБНЫХ ПОСОБИЙ

Рекомендуемая литература

Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика: Учеб.-метод. пособие / В. А. Рогов, Е. С. Рудаков, С. С. Арзуманов и др. Новосибирск: НГУ, 2013. Ч. 1. Химическая термодинамика.

Замараев К. И. Химическая кинетика. Курс лекций: Учеб. пособие. Новосибирск: НГУ, 2004. Ч. 1–3.

Воронцов А. В., Окунев А. Г. Основные понятия и формулы химической кинетики: Метод. пособие. Новосибирск: НГУ, 2009.

Рогов В. А., Окунев А. Г., Воронцов А. В. и др. Химическая кинетика в примерах и задачах: Учеб. пособие. Новосибирск: НГУ, 2011.

Гамметт Л. Основы физической органической химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1972.

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.

Козлова Е. А., Воронцов А. В., Козлов Д. В. Практикум по физической химии. Фотокаталитическое окисление: Метод. пособие. Новосибирск: НГУ, 2011.

Степанов А. Г., Талзи Е. П. Практикум по физической химии. Спектроскопия ЯМР: Метод. пособие. Новосибирск: НГУ, 2012.

Шаронов В. Е. Компьютер для химика: Учеб.-метод. пособие. Новосибирск: НГУ, 2003.

Учебные видеофильмы

1. *Рогов В. А., Ложкина Н. В., Озерова А. М.* Сольволиз третибутилхлорида. (Лабораторная работа К-3). Новосибирск: НГУ, 2012.
2. *Ложкина Н. В., Рогов В. А., Шлотгаузер А. А.* Омыление этилацетата. (Лабораторная работа К-4). Новосибирск: НГУ, 2012.
3. *Рогов В. А., Дубовицкая В. П.* Этанолиз пикрилхлорида. (Лабораторная работа К-5). Новосибирск: НГУ, 2011.
4. *Кириллова Л. Н., Шумилова Т. А., Рогов В. А.* Изучение кинетики реакции йодирования ацетона. Спектрофотометр Agilent. (Лабораторные работы К-7, К-8). Новосибирск: НГУ, 2012.
5. *Рогов В. А., Кириллова Л. Н.*, Изучение кинетики реакции йодирования ацетона. Спектрофотометр Cary-50. (Лабораторные работы К-7, К-8). Новосибирск: НГУ, 2012.
6. *Дубовицкая В. П., Рогов В. А.* Взаимодействия персульфат-ионов с йодид-ионами. (Лабораторная работа К-9). Новосибирск: НГУ, 2011.
7. *Кириллова Л. Н., Нагорникова С. И., Хомиченко Н. Н., Рогов В. А.* Щелочной гидролиз паранитроацетанилида. (Лабораторная работа К-10). Новосибирск: НГУ, 2013.
8. *Дубовицкая В. П., Рогов В. А.* Влияние ионной силы раствора на кинетику реакции взаимодействия персульфат-ионов с йодид-ионами. (Лабораторная работа К-12). Новосибирск: НГУ, 2011.
9. *Рогов В. А., Резепова Д. О., Кириллова Л. Н.* Кинетика реакции азосочетания и измерение величины кинетического изотопного эффекта. (Лабораторная работа К-14). Новосибирск: НГУ, 2013.
10. *Рогов В. А., Кириллова Л. Н., Харламова В. Ю., Хохлова М. О.* Окисления NO кислородом в газовой фазе. (Лабораторная работа К-15). Новосибирск: НГУ, 2012.

11. Лузгин М. В., Кириллова Л. Н., Алексеева А. Н., Рогов В. А. Автокаталитическая реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом калия. (Лабораторная работа К-16). Новосибирск: НГУ, 2012.
12. Апарчин 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). Новосибирск: НГУ, 2008.
13. Дубовицкая В. П., Рогов В. А. Гомогенный катализ диспропорционирования H_2O_2 аква-ионами Fe^{2+} . (Лабораторная работа К-18). Новосибирск: НГУ, 2011.
14. Пархомчук Е. В., Козлов Д. В. Окисления глюкозы кислородом под действием глюкозооксидазы. (Лабораторные работы К-19, К-20). Новосибирск: НГУ, 2009.
15. Рогов В. А. Катализитическая установка с проточным реактором. (Лабораторная работа К-21). Новосибирск: НГУ, 2008.
16. Талзи Е. П., Спиридонов А. А. ЯМР-спектроскопия. Новосибирск: НГУ, 2008.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. РЕАКЦИИ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ПОРЯДКА	6
1.1. Работа К-3. Изучение кинетики реакции сольволиза трет-бутилхлорида. (<i>Кондуктометрия</i>)	6
1.2. Работа К-4. Изучение кинетики реакции омыления этилацетата. (<i>Кондуктометрия</i>)	13
1.3. Работа К-5. Изучение кинетики реакции этанолиза пикирхлорида. (<i>Потенциометрия</i>)	23
Контрольные вопросы к работам К-3–К-5	27
Библиографический список к работам К-3–К-5	27
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ	28
2.1. Работа К-6. Реакция бис(салицилальдегидата) меди(II) с анилином. (<i>Спектрофотометрия</i>)	28
Библиографический список к работе К-6	31
2.2. Изучение кинетики реакции йодирования ацетона. (<i>Спектрофотометрия</i>)	31
Работа К-7. Определение порядков реакции по реагентам и энергии активации реакции	32
Работа К-8. Нахождение истинной константы скорости реакции йодирования ацетона и константы равновесия протонирования ацетона	35
Контрольные вопросы к работам К-7 и К-8	37
2.3. Работа К-9. Определение энергии активации реакции взаимодействия персульфат-ионов с йодид-ионами. (<i>Визуальное наблюдение</i>)	38
Контрольные вопросы к работе К-9	41
Библиографический список к работе К-9	41
2.4. Работа К-10. Щелочной гидролиз паранитроацетанилида. (<i>Спектрофотометрия</i>)	42
Контрольные вопросы к работе К-10	48
Библиографический список к работе К-10	49
Приложение к работе К-10	49
3. ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ИОНАМИ. СОЛЕВОЙ ЭФФЕКТ	50

3.1. Уравнение Бренстеда – Бъеррума	50
3.2. Работа К-11. Влияние ионной силы раствора на кинетику реакции взаимодействия персульфат-ионов с йодид-ионами. (<i>Спектрофотометрия</i>)	52
3.3. Работа К-12. Влияние ионной силы раствора на кинетику реакции взаимодействия персульфат-ионов с йодид-ионами. (<i>Визуальное наблюдение</i>)	55
3.4. Работа К-13. Солевой эффект в реакции сольволиза красителей трифенилметанового ряда. (<i>Спектрофотометрия</i>)	58
Контрольные вопросы к работам К-11–К-13	60
Библиографический список к работам К-11–К-13	60
4. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА	61
4.1. Изучение кинетики реакции азосочетания и измерение величины кинетического изотопного эффекта (КИЭ). (<i>Спектрофотометрия</i>)	61
Работа К-14А. Изучение кинетики реакции азосочетания	62
Работа К-14Б. Кинетический изотопный эффект (КИЭ) в реакции азосочетания	67
4.2. Работа К-15. Исследование кинетики реакции окисления оксида азота в газовой фазе. (<i>Спектрофотометрия</i>)	71
Контрольные вопросы к работам К-14А, К-14Б и К-15	76
Библиографический список к работам К-14А, К-14Б и К-15	76
Приложение к работам К-14А, К-14Б и К-15	76
5. АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	79
5.1. Работа К-16. Окисление щавелевой кислоты перманганатом калия. (<i>Спектрофотометрия</i>)	79
Контрольные вопросы к работе К-16	85
Библиографический список к работе К-16	85
5.2. Работа К-17. Концентрационные колебания в реакции Белоусова – Жаботинского. (<i>Спектрофотометрия</i>)	86
Контрольные вопросы к работе К-17	100
Библиографический список к работе К-17	101

6. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ	103
Работа К-18. Диспропорционирование пероксида водорода аква-ионами Fe^{2+} . (<i>Измерение давления газа</i>)	103
Контрольные вопросы к работе К-18	114
Библиографический список к работе К-18	114
7. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ФЕРМЕНТОВ	117
7.1. Окисление углеводов кислородом под действием глюкозооксидазы	117
7.2. Работа К-19. Изучение специфичности действия глюкозооксидазы. (<i>Спектрофотометрия</i>)	120
7.3. Работа К-20. Определение кинетических параметров ферментативного окисления глюкозы кислородом под действием глюкозооксидазы. (<i>Спектрофотометрия</i>)	123
Контрольные вопросы к работам К-19 и К-20	125
Библиографический список к работам К-19 и К-20	126
8. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ ..	127
8.1. Катализическая реакция в открытой системе	127
8.2. Работа К-21. Определение энергии активации реакции дегидратации изопропанола. (<i>Хроматография</i>)	129
Контрольные вопросы к работе К-21	134
Библиографический список к работе К-21	135
8.3. Реакция в открытой системе при постоянном давлении ..	135
9. МЕТОД ЯМР В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ И ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ	142
9.1. Ядерный магнитный момент	143
9.2. Спектры ЯМР и их интерпретация	146
9.2.1. Химический сдвиг	146
9.2.2. Мультиплетная структура фрагментов спектра	147
9.2.3. Эффекты «динамического сужения»	150
9.2.4. Интегральная интенсивность линий в спектре ПМР	153
9.2.5. Устройство ЯМР-спектрометра	153
9.2.6. Стационарная и импульсная ЯМР-спектроскопия ...	155
9.3. Введение в импульсную спектроскопию ЯМР	157
9.3.1. Уравнения Блоха	157
9.3.2. Вращающаяся система координат	160
9.3.3. Стационарный эксперимент	160
9.3.4. Импульсная ЯМР-Фурье-спектроскопия	162

9.3.5. Действие радиочастотных импульсов и преобразование Фурье	166
9.3.6. Спиновая релаксация	168
9.3.7. Химические сдвиги и спин-спиновое взаимодействие в импульсном эксперименте	171
9.4. Применение ЯМР в физической химии	173
9.4.1. Термодинамические измерения	175
9.4.2. Кинетические измерения	177
9.5. Ядерный магнитный резонанс в парамагнитных комплексах	178
9.5.1. Основные параметры спектров ЯМР парамагнитных комплексов	178
9.5.2. Использование данных ЯМР для исследования парамагнитных металлокомплексов	180
9.6. Работа Я-1. Определение термодинамических параметров изомеризации ацетилацетона	183
9.7. Работа Я-2. Измерение константы устойчивости лабильного комплекса хлороформа с трис(ацетилакетонатом) хрома(III)	185
9.8. Работа Я-6. Определение энергии активации заторможенного вращения метильных групп в N,N-диметилформамиде методом динамического ЯМР	190
9.9. Работа Я-7. Изучение кинетики реакции салицилового альдегида с анилином методом ЯМР	193
Контрольные вопросы к работам Я-1–Я-7	199
Библиографический список к работам Я-1–Я-7	199
10. РАБОТА СО СПЕКТРОФОТОМЕТРАМИ ПРИ РЕГИСТРАЦИИ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ	201
Спектрофотометр “Shimadzu UVmini 1240”	201
Спектрофотометр “Agilent 8453”	202
Спектрофотометр “Cary-50”	204
11. СПИСОК УЧЕБНЫХ ПОСОБИЙ	206
Рекомендуемая литература	206
Учебные видеофильмы	207

Учебное издание

**Рогов Владимир Алексеевич, Рудаков Елисей Сергеевич,
Савинов Евгений Николаевич, Антонов Артем Артемович,
Арзуманов Сергей Суренович, Коваленко Галина Артемьевна,
Лузгин Михаил Владимирович, Лысова Анна Александровна,
Пархомчук Екатерина Васильевна, Талзи Евгений Павлович,
Степанов Александр Григорьевич, Тормышев Виктор Михайло-
вич.**

**ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ НГУ
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА**

Часть 2

Химическая кинетика

Учебно-методическое пособие

Редактор Е. П. Войтенко
Оригинал-макет Н. В. Ложкиной

Подписано в печать 08.07.2013 г.
Формат 60x84 1/16 Офсетная печать.
Уч.-изд. л. 13,3. Усл. печ. л. 12,4. Тираж 120 экз.
Заказ № 191

Редакционно-издательский центр НГУ.
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.