

Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна  
Должность: проректор по учебной работе  
Дата подписания: 23.02.2023 13:31:51  
Уникальный программный ключ:  
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabf73e943df4a4851fda56d089

**МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ**  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по учебной работе  
О.Г. Локтионова

« 18 » 02



**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ**

Методические рекомендации по выполнению лабораторной работы  
для студентов направления подготовки 18.03.01

Курск 2022

УДК 544.47

Составитель: А.В. Лысенко

Рецензент

Кандидат педагогических наук, доцент *К.Ф. Янкив*

**Каталитические процессы:** методические рекомендации по выполнению лабораторной работы для студентов направления подготовки 18.03.01 / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: А.В. Лысенко. - Курск, 2022. - 30 с.: - Библиогр.: с. 29.

Содержатся краткие теоретические сведения основных понятиях кинетики химических реакций. Подробно рассмотрены общие положения о катализе и автокатализе. Представлено описание лабораторных работ с подробным описанием применяемых реагентов и оборудования, методикой регистрации кинетических кривых, а также способы обработки результатов эксперимента. Приведены контрольные вопросы и тестовые задания для самостоятельной работы студентов

Методические рекомендации соответствуют требованиям федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Предназначены для студентов направления подготовки 18.03.01.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать *Н.С.* Формат 60x84 1/16.

Усл.печ. л. 1,74. Уч.-изд. л. 1,58.

Тираж 100 экз. Заказ. *83* Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

УДК 544.47

Составитель: А.В. Лысенко

Рецензент

Кандидат педагогических наук, доцент *К.Ф. Янкив*

**Каталитические процессы:** методические рекомендации по выполнению лабораторной работы для студентов направления подготовки 18.03.01 / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: А.В. Лысенко. - Курск, 2022. - 30 с.: - Библиогр.: с. 29.

Содержатся краткие теоретические сведения основных понятиях кинетики химических реакций. Подробно рассмотрены общие положения о катализе и автокатализе. Представлено описание лабораторных работ с подробным описанием применяемых реагентов и оборудования, методикой регистрации кинетических кривых, а также способы обработки результатов эксперимента. Приведены контрольные вопросы и тестовые задания для самостоятельной работы студентов

Методические рекомендации соответствуют требованиям федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Предназначены для студентов направления подготовки 18.03.01.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16.

Усл.печ. л. 1,74. Уч.-изд. л. 1,58.

Тираж 100 экз. Заказ. Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

## Содержание

Введение	4
1 Теоретическая часть	5
1.1 Основные понятия кинетики химических реакций	5
1.2 Общие сведения о катализе	8
1.3 Автокатализ	12
2 Экспериментальная часть	17
2.1 Применяемые реагенты и оборудование	17
2.2 Регистрация кинетической кривой	17
2.3 Обработка результатов	18
Контрольные вопросы	20
Тестовые задания	21
Список использованных источников	29

## Введение

Предлагаемые методические указания предназначены для студентов технических специальностей, изучающих физическую химию.

Цель данных методических указаний - помочь студентам изучить основные положения кинетики химических реакций, виды химических реакций, кинетическая классификация реакций, виды каталитических реакций, их особенности и механизмы.

Особое внимание уделено автокаталитическим реакциям. Подробно рассмотрено сложный механизм окисления щавелевой кислоты перманганатом калия, лимитирующей стадией которого является взаимодействие  $\text{MnO}_4^-$  с ионами  $\text{Mn}^{2+}$ .

В экспериментальной части лабораторная работа подобрана таким образом, чтобы как можно шире использовать и химические, и физико-химические методы исследований. Кроме того, предусмотрено несколько вариантов ее проведения, и каждая работа снабжена расчетными заданиями, позволяющими использовать полученные данные для практических расчетов, что безусловно будет способствовать углубленному пониманию материала.

В методические указания помимо теоретической и экспериментальной части включены контрольные вопросы для самоподготовки, а также тестовые задания для самостоятельной работы студентов.

## 1 Теоретическая часть

### 1.1 Основные понятия кинетики химических реакций

**Скорость химической реакции ( $w$ )** в газовой фазе или в растворе определяется количеством молей вещества, вступающего в реакцию (или образующегося в ходе реакции) в единицу времени в единице объема:

$$w = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}, \quad (1)$$

где  $w$  - истинная скорость в данный момент времени;

$n$  - число молей данного вещества в объеме  $V$ .

Если рассматриваемый объем постоянен, то его можно внести под знак дифференциала, и тогда скорость определяется изменением концентрации реагирующего вещества в единицу времени:

$$w = \pm \frac{dc}{dt}. \quad (2)$$

Производная  $dc/dt$  положительна, если рассматривается изменение концентрации одного из продуктов реакции, и отрицательна, если рассматривается исходное вещество.

Размерность скорости химической реакции:  $[w] = (\text{объемная концентрация}) \cdot (\text{время})^{-1}$ , или  $(\text{давление}) \cdot (\text{время})^{-1}$ .

Поскольку скорость реакции определяется числом встреч реагирующих частиц, она в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведёнными в некоторые степени - основной постулат химической кинетики, называемый **законом действующих масс**. Так, для химической реакции



зависимость скорости от состава реакционной смеси выражает кинетическое уравнение:

$$w = k \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2}, \quad (4)$$

где  $k$  - константа скорости реакции;

$n_i$  - порядок реакции по данному  $i$ -му реагенту.

Если стехиометрическое уравнение правильно отражает истинный механизм реакции, то  $n_1=a$  и  $n_2=b$ .

Константа скорости реакции  $k$  численно равна скорости реакции, если концентрации всех участников реакции равны единице. По физическому смыслу константа скорости - удельная скорость реакции или стандартная скорость (при  $c_i=1$ ), поэтому её величина зависит от всех факторов, которые влияют на скорость реакции, за исключением концентрации реагирующих веществ. Единицы ее измерения определяются видом кинетического уравнения.

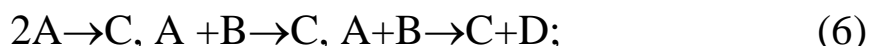
Химический процесс протекает через ряд последовательных стадий, состоящих из множества одинаковых повторных превращений - элементарных актов. Число молекул (частиц), принимающих участие в элементарном акте химического превращения, называется **молекулярностью реакции**.

Различают следующие реакции:

- **мономолекулярные**, в которых только один вид молекул претерпевает превращение, причем стехиометрический коэффициент в уравнении равен единиц, например:



- **бимолекулярные**, в элементарном акте участвуют две молекулы, например:



- **тримолекулярные**, в элементарном акте участвуют три молекулы, например:



**Порядок реакции** определяется величиной показателя степени в кинетическом уравнении реакции. Каждый из показателей степени при концентрациях ( $n_1$  и  $n_2$ ) выражает частный порядок реакции по данному компоненту. Сумма показателей степени при концентрациях ( $n_1+n_2$ ) определяет полный порядок реакции. Он может принимать целые, дробные, положительные, отрицательные, а также нулевые значения.

Только для простых реакций уравнение скорости соответствует стехиометрическому уравнению. Чаще всего молекулярность и порядок реакции различны из-за сложного механизма протекания реакций. Зачастую одна из стадий сложной

реакции является более медленной, лимитирующей ее течение и определяющей скорость всего процесса в целом. Порядок реакции в таком случае равен молекулярности этой самой медленной стадии. Другой причиной расхождения между молекулярностью и порядком реакции может быть значительный избыток одного из реагентов в реакционной смеси. Тогда концентрация этого реагента остается практически постоянной в течение реакции, а порядок реакции будет меньше, чем определенный по стехиометрическому уравнению.

**Период полураспада** (или время полупревращения)  $\tau_{1/2}$ , определяется промежутком времени, в течение которого реагирует половина взятого количества вещества.

Рассмотрим кинетическую классификацию реакций.

В зависимости от того, что взято за основу классификации, химические реакции можно разделить по следующим признакам:

**1. По агрегатному состоянию среды:**

- в газовой фазе;
- в растворах;
- в твердых средах.

**2. По фазовому состоянию исходных и образующихся веществ:**

- *гомогенные реакции*, протекающие в пределах одной фазы: в смеси газов, в жидком растворе или в твердой фазе;

- *гетерогенные реакции*, протекающие на границе раздела фаз: двух твердых, твердой и жидкой, твердой и газообразной, двух жидких, жидкой и газообразной.

- *гомогенно-гетерогенные реакции*, являющиеся сложными химическими реакциями, в которых одни стадии являются гомогенными, а другие - гетерогенными;

- *гомофазные реакции*, в которых исходные вещества, промежуточные вещества и продукты реакции находятся в одной фазе;

- *гетерофазные реакции*, в которых исходные вещества, промежуточные вещества и продукты реакции образуют более чем одну фазу.

**3. По природе частиц, участвующих в элементарном акте:**

- *молекулярные*, в которых участвуют молекулы;



- *цепные*, с участием атомов или свободных радикалов;
- *ионные*, с участием ионов;
- *фотохимические*;
- *радиохимические*;
- *электрохимические*.

#### 4. По степени сложности:

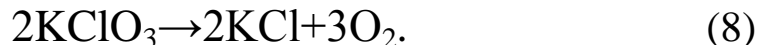
- *простые*, протекающие в одну стадию;
- *сложные*, протекающие в несколько стадий и по разным направлениям.

#### 5. По кинетической обратимости:

- *необратимые* или односторонние. Общая скорость этих реакций определяется только скоростью прямой реакции;
- *обратимые* или двусторонние. В них скорость прямой и обратной реакции соизмеримы.

#### 6. По наличию катализатора:

- *каталитические реакции* - реакции, которые идут с участием катализаторов. Например, разложение бертолетовой соли:



- *некаталитические реакции* - реакции, которые идут без участия катализатора. Например, горение этана:



## 1.2 Общие сведения о катализе

**Катализом** называется явление изменения скорости термодинамически возможной химической реакции под влиянием веществ, которые участвуют в реакции, но остаются в неизменном количестве и составе после ее окончания. Такие вещества называются **катализаторами**.

Реакции, идущие с участием катализаторов, называют **каталитическими**. Катализатором может быть и продукт данной реакции. Это явление называют автокатализом, а реакцию автокаталитической. Катализ может быть положительный (увеличивает скорость реакции) и отрицательный (уменьшает скорость реакции - ингибирование).

Особенности каталитических реакций следующие:

- количество катализатора и его химический состав не изменяются в ходе реакции;

- катализатор не изменяет термодинамически возможное положение химического равновесия (следовательно, константу равновесия), он ускоряет его достижение, что возможно в случае протекания реакции по-другому более энергетически выгодному пути (меньше энергия активации);

- катализаторы ускоряют только определенный тип каталитических реакций, то есть действие катализаторов специфично;

- способность катализатора ускорять лишь одну из термодинамически возможных реакций образования конкретного целевого продукта называется селективностью катализатора;

- катализаторы чувствительны к присутствию примесей, которые могут, как усиливать действие катализатора (промотировать), так и ослаблять его (ингибировать).

В зависимости от агрегатного состояния веществ, участвующих в реакции, катализ делят на *гомогенный* и *гетерогенный*.

**При гомогенном катализе** все взаимодействующие вещества и катализатор находятся в одной фазе. Он наиболее распространен среди реакций в жидкой фазе.

**При гетерогенном катализе** катализатор представляет самостоятельную фазу, чаще всего твердую, граничащую с фазой реагентов, то есть реагенты и катализатор находятся в разных контактирующих фазах.

Промежуточное положение занимает **ультрамикрогетерогенный катализ**, то есть катализ коллоидными частицами. К нему относят *мицеллярный* и *ферментативный катализ*.

**Мицеллярный катализ** - ускорение химических реакций в результате увеличения концентрации реагентов в мицеллах поверхностно-активных веществ (ПАВ) или в результате изменения степени диссоциации реагентов в присутствии мицелл ПАВ.

**Ферментативный катализ** обусловлен специфическим действием белковых веществ - ферментов. Данный вид катализа

проявляется во множестве процессов, протекающих в живых организмах.

*Мерой каталитической активности  $A$*  при гетерогенном катализе является изменение скорости химической реакции в результате введения катализатора:

$$A = w_0 - w_k(1-\varphi), \quad (10)$$

где  $w_k$  и  $w_0$  - скорость реакции в присутствии катализатора и без него соответственно;

$\varphi$  - доля объема системы, занимаемая катализатором и недоступная для реагирующих веществ.

Часто  $w_0(1-\varphi) \ll w_k$ , поэтому им можно пренебречь, и тогда  $A = w_k$ , то есть мерой каталитической активности может служить скорость реакции в присутствии катализатора.

*Удельная каталитическая активность* - отношение каталитической активности к единице массы (для гетерогенного катализа) или концентрации (для гомогенного катализа) катализатора.

*Каталитический коэффициент* для гомогенных реакций можно вычислить по уравнению:

$$k_k = k_0 + aс, \quad (11)$$

где  $a$  - каталитический коэффициент;

$k_0$  и  $k_k$  - константа скорости реакции в присутствии катализатора и без него соответственно;

$с$  - концентрация катализатора.

Основные виды *гомогенного* катализа следующие:

- окислительно-восстановительный, в котором катализаторами являются ионы, способные к различной степени окисления и восстановления;

- катализ термического разложения;

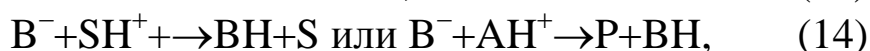
- катализ комплексами переходных металлов;

- кислотно-основной катализ.

Механизм *кислотно-основного катализа* заключается в предварительном взаимодействии реагента с кислотой или основанием (перенос протона), что приводит к образованию более реакционноспособного соединения по сравнению с исходным, которое далее распадается с образованием конечного продукта

реакции, а из регенерированного протона восстанавливается катализатор-кислота.

Схему гомогенного кислотного катализа можно представить в следующем виде:



где А - реагент (субстрат);

ВН - кислота-катализатор;

S - растворитель;

P - продукт реакции.

Механизм каталитической реакции, при котором передача протона проходит в молекуле растворителя, называют *с протолитическим*. Если же протон переходит от кислотной формы реагента к основанию, то такой механизм называют *прототронным*.

Аналогичной схемой описывается катализ основаниями:



причем, активные кислотные частицы в воде представляют собой не протон, а гидроксоний - ион  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Кислотно-основной катализ может быть *специфическим* и *общим*.

Наиболее важным и широко распространенным в органической химии является **специфический** кислотно-основной катализ, который осуществляется ионами водорода или гидроксила, например гидролиз эфиров, инверсия сахарозы и др. В сильноокислых растворах эти реакции катализируются только ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$  и их скорость пропорциональна концентрации катализатора:

$$w = k_{\text{H}^+} c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{A}}, \quad (18)$$

где  $k_{\text{H}^+}$  - константа скорости в присутствии катализатора или каталитический коэффициент;

$c_{\text{A}}$  - концентрация субстрата.

Катализ может осуществляться не только ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$ , но и веществами - донорами или акцепторами протонов, такими как

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  - кислоты и основания Бренстеда. Такой кислотно-основной катализ называется **общим**.

Катализ имеет огромное значение в технике и природе. Подбирая соответствующим образом катализаторы, можно осуществлять процессы в желаемом направлении и с нужной скоростью. Область применения каталитических реакций в химической промышленности в настоящее время совершенно необозрима. Такие важные процессы, как производство серной кислоты, синтез аммиака, окисление аммиака до азотной кислоты, переработка нефти, синтез каучука и полимерных материалов и многие другие являются каталитическими.

### 1.3 Автокатализ

**Автокатализом** называется явление, когда каталитическое действие на реакцию оказывает какой-либо из её продуктов. Для автокаталитической реакции характерно, что процесс идёт при возрастающей концентрации катализатора. Поэтому скорость автокаталитической реакции в начале реакции возрастает и лишь на более глубоких стадиях начинает падать в результате убыли концентрации исходных веществ. Кинетическая кривая для продукта автокаталитической реакции имеет S-образный вид (как показано далее на рисунке 1 далее) подобно кинетической кривой продукта двух последовательных реакций.

Реакция может развиваться по автокаталитическому пути в двух случаях:

1) если наряду с автокаталитическим превращением исходного вещества  $A$  в продукт реакции  $B$  возможно некаталитическое превращение  $A$  в  $B$ ;

2) если в начальный момент в системе присутствует некоторое незначительное количество продукта реакции (начальная затравка).

В простейшем случае автокаталитической реакции первого порядка по  $A$  и  $B$  скорость образования продукта превращения равна

$$\frac{dB}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B]. \quad (19)$$

Обозначая через  $x$  прирост  $[B]$  в результате реакции, то есть полагая  $x=[B]-B_0$ , и учитывая, что прирост  $[B]$  равен убыли  $[A]$ , можно получить следующее выражение:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (A_0 - x) \cdot (B_0 + x). \quad (20)$$

Уравнение такого же вида получается в случае, если никакой затравки в систему не вносится, но параллельно с автокаталитическим превращением идёт некаталитическое превращение  $A$  в  $B$  по реакции первого порядка. В этом случае

$$\frac{dB}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] + k_0 \cdot [B], \quad (21)$$

откуда

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (A_0 - x) \cdot \left( x + \frac{k_0}{k} \right). \quad (22)$$

Это выражение формально совпадает с (20), только вместо  $B_0$  в нём стоит  $k_0/k$ . Интегрирование уравнения (20) даёт

$$k \cdot (A_0 + B_0) \cdot t = \ln \left( \frac{A_0 \cdot (B_0 + x)}{B_0 \cdot (A_0 - x)} \right) \quad (23)$$

или в виде, разрешённом относительно  $x$ ,

$$x = \frac{B_0 \cdot \left( e^{\left( \frac{k \cdot (A_0 + B_0)}{A_0} \right) \cdot t} - 1 \right)}{1 + \frac{B_0}{A_0} \cdot e^{\left( \frac{k \cdot (A_0 + B_0)}{A_0} \right) \cdot t}}. \quad (24)$$

$$\xi = \frac{x}{A_0}, \quad \xi_0 = \frac{B_0}{A_0}, \quad \text{то}$$

Если ввести безразмерные переменные уравнение (24) примет вид

$$\xi = \frac{\xi_0 \cdot \left( e^{\left( 1 + \xi_0 \right) \cdot k \cdot A_0 \cdot t} - 1 \right)}{1 + \xi_0 \cdot e^{\left( 1 + \xi_0 \right) \cdot k \cdot A_0 \cdot t}}. \quad (25)$$

Если экспериментально получена кинетическая кривая автокаталитической реакции, следующей уравнению (20), то для вычисления константы скорости  $k$  можно воспользоваться уравнениями (24-25).

Проще всего эти параметры находятся, если  $B_0 \ll A_0$ . В этом случае соотношение (25) можно записать в виде

$$\ln \frac{\xi}{1-\xi} = \ln \xi_0 + k \cdot A_0 \cdot t. \quad (26)$$

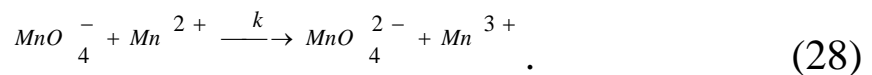
Построив графически зависимость  $\ln \frac{\xi}{1-\xi}$  от  $t$ , по наклону полученной прямой линии можно определить  $k \cdot A_0$  и, следовательно,  $k$ .

В случае, когда реакция проводится без начальной затравки катализатора, то при наличии медленной стадии некаталитического превращения  $A$  в  $B$  величина  $\xi_0$  будет определяться константой скорости этой стадии:

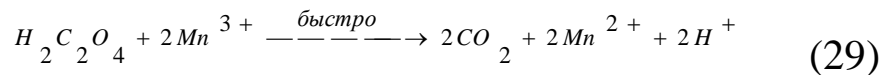
$$\xi_0 = \frac{k_0}{k \cdot A_0}. \quad (27)$$

Таким образом, определив  $k$  по наклону прямой и  $\xi_0$  по величине отрезка, отсекаемого ею на оси ординат, можно вычислить значение значение  $k_0$ .

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



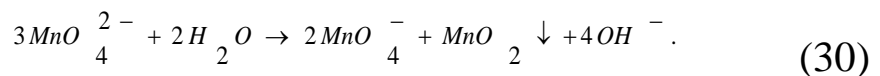
Образовавшийся ион  $Mn^{3+}$  далее окисляет щавелевую кислоту с образованием  $CO_2$  и  $Mn^{2+}$ :



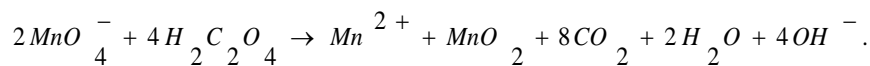
(последний процесс, по-видимому, является двустадийным).

Учитывая тот факт, что помимо  $Mn^{2+}$  в реакции образуется

$MnO_2$ , в системе протекает диспропорционирование  $MnO_4^{2-}$ :



Таким образом, можно записать вероятную брутто-реакцию:



Скорость реакции равна скорости лимитирующей стадии (28) и пропорциональна произведению концентраций одного из исходных веществ ( $MnO_4^-$ ) на концентрацию одного из продуктов ( $Mn^{2+}$ ). Поэтому скорость реакции описывается уравнением, подобным уравнению (20):

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (A_0 - x) \cdot \left( B_0 + \frac{x}{2} \right),$$

интегрирование которого даст выражения, аналогичные (21-23):

$$\xi = \frac{\xi_0 \cdot \left[ e^{\left(1 + \xi_0\right) \cdot \frac{k}{2} \cdot A_0 \cdot t} - 1 \right]}{1 + \xi_0 \cdot e^{\left(1 + \xi_0\right) \cdot \frac{k}{2} \cdot A_0 \cdot t}}; \quad (31)$$

$$\ln \frac{\xi}{1 - \xi} = \ln \xi_0 + \frac{k}{2} \cdot A_0 \cdot t, \quad (32)$$

где  $\xi = \frac{x}{A_0}$ ,  $\xi_0 = \frac{2 \cdot B_0}{A_0}$ .

В отсутствие начальной затравки  $Mn^{2+}$  реакция протекает со значительным временем индукции (при 25°C и при концентрациях реагентов, используемых в данной работе, это время составляет ~30 мин). По всей вероятности, это обусловлено протеканием медленной некаталитической реакции окисления щавелевой кислоты с образованием  $Mn^{2+}$ .

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

Кинетику реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия удобно изучать спектрофотометрическим методом. Конечный продукт реакции -  $MnO_2$ , образующийся в виде мелкодисперсной взвеси, имеет интенсивную полосу поглощения в видимой области спектра с центром при ~400 нм, за его образованием удобно следить при длине волны 430 нм, при этом значение коэффициента экстинкции исходного  $MnO_4^-$  в этой области мало.

При наличии в растворе двух поглощающих форм ( $MnO_4^-$  и  $MnO_2$ ) оптическая плотность раствора равна



$$D = \varepsilon_{MnO_4^-} \cdot C_{MnO_4^-} + \varepsilon_{MnO_2} \cdot C_{MnO_2} \cdot l \quad (33)$$

До начала реакции величина оптической плотности определяется начальной концентрацией  $MnO_4^-$  ( $C_0$ ):

$$D_0 = \varepsilon_{MnO_4^-} \cdot C_0 \cdot l,$$

по окончании реакции и полном превращении  $MnO_4^-$  в  $MnO_2$  и  $Mn^{2+}$  оптическая плотность равна

$$D_\infty = \varepsilon_{MnO_2} \cdot \frac{C_0}{2} \cdot l \quad (34)$$

$$\varepsilon_{MnO_4^-} \cdot l = \frac{D_0}{C_0}, \quad \varepsilon_{MnO_2} \cdot l = \frac{2 \cdot D_\infty}{C_0}.$$

Отсюда

Подставляя эти выражения в (33), имеем

$$D = \frac{D_0 \cdot C_{MnO_4^-}}{C_0} + \frac{2 \cdot D_\infty \cdot C_{MnO_2}}{C_0} \quad (35)$$

Учитывая, что  $C_0 = C_{MnO_4^-} + 2 \cdot C_{MnO_2}$ , получаем

$$D \cdot C_0 = \left( C_0 - 2 \cdot C_{MnO_2} \right) \cdot D_0 + 2 \cdot C_{MnO_2} \cdot D_\infty \quad (36)$$

Преобразовывая, имеем

$$C_0 \cdot (D - D_0) = 2 \cdot C_{MnO_2} \cdot (D_\infty - D_0), \quad (37)$$

откуда

$$\xi = \frac{2 \cdot C_{MnO_2}}{C_0} = \frac{D - D_0}{D_\infty - D_0} \quad (38)$$

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).

## 2 Экспериментальная часть

**Цель работы:** определение константы скорости автокаталитической реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия

### 2.1 Применяемые реагенты и оборудование

**Реагенты:**

- твёрдая щавелевая кислота ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ );
- готовый 0,2 н. раствор перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ );
- твёрдый хлорид марганца (II) ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ );
- вода дистиллированная.

**Оборудование:**

- 3 мерные колбы на 100 мл;
- мерная колба на 250 мл;
- мерные пипетки;
- аналитические весы;
- секундомер;
- спектрофотометр;
- кварцевая кювета,  $l=1$  см.

### 2.2 Регистрация кинетической кривой

Кинетику реакции регистрируют на длине волны 430 нм, используя спектрофотометр, в кварцевой кювете с длиной оптического пути  $l=1$  см. В качестве раствора для корректировки базовой линии используют дистиллированную воду. Время регистрации - 25 мин с интервалом 20 с, диапазон оптической плотности от - 0,1 до 2,0.

Раствор для спектрофотометрирования готовят в мерной колбе на 250 мл. Для этого колбу заполняют дистиллированной водой (примерно 200 мл), 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

и фиксируют время начала записи кинетики. После окончания регистрации кинетической кривой данные переносят в компьютер, для дальнейшей их обработки используют программу Microsoft Excel или редактор Origin.

При проведении реакции в отсутствие затравки  $Mn^{2+}$  (без раствора 3) время регистрации увеличивается до 1 ч, интервал между точками - 30-40 с.

### 2.3 Обработка результатов

Для обработки результатов используют только S-образный участок кривой, как показано на рисунке 1. Определяют значение оптической плотности на начальном ( $D_0$ ) и конечном ( $D_\infty$ ) плато S-образной кривой.

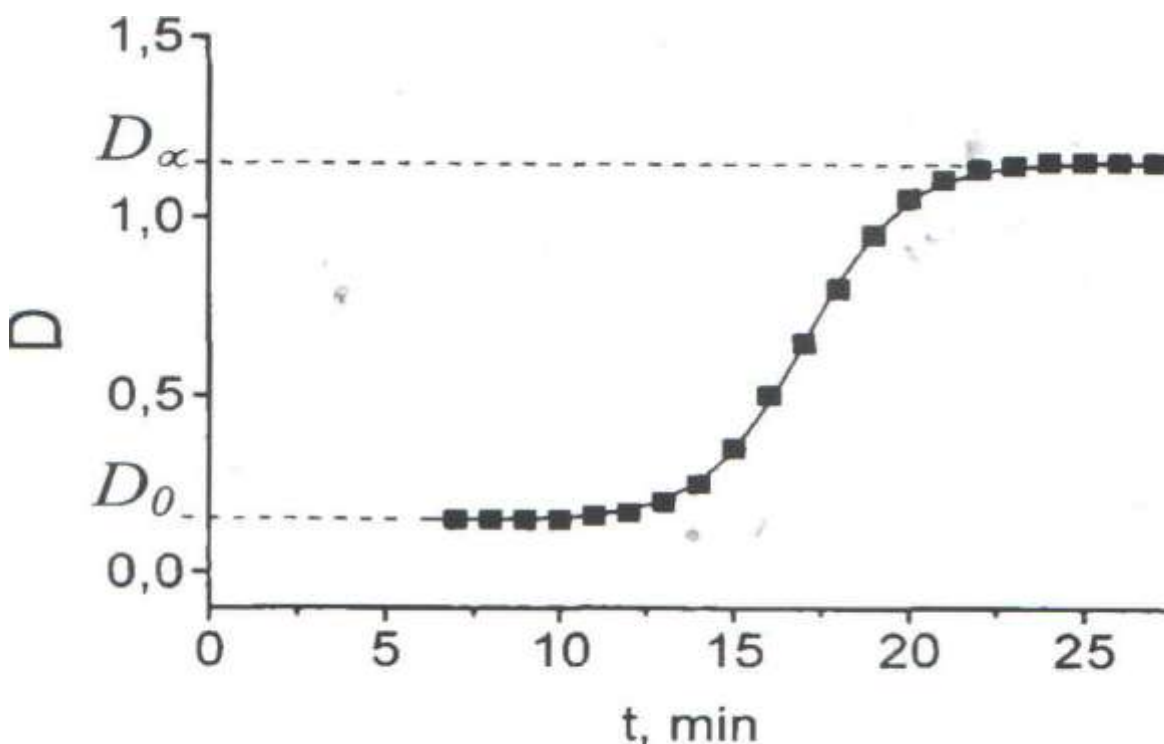


Рисунок 1 - Кинетическая кривая изменения оптической плотности продукта автокаталитической реакции

Рассчитывают значение  $\xi$  для точек, лежащих на S-образном участке, по формуле (34), строят графики зависимости  $\xi$  от  $t$  и  $\ln \frac{\xi}{1-\xi}$

от  $t$ , корректируя значения времени с учётом промежутка, прошедшего между приливанием раствора перманганата калия и началом записи кинетической кривой.

Для расчёта константы скорости  $k$  можно использовать выражение (31). В качестве варьируемых параметров

аппроксимации удобно использовать  $\xi_0 = \frac{2 \cdot B_0}{A_0}$  ( $P_1$ ) и  $\frac{k}{2} \cdot A_0$  ( $P_2$ ). По найденному таким способом параметру  $P_2$  определяют константу скорости  $k$ .

Значения  $k$  и  $\xi_0$  определяют также вторым способом, проводя прямую по экстремальным точкам в координатах  $\ln \frac{\xi}{1-\xi}$ ,  $t$  согласно уравнению (32) в диапазоне  $\xi = 0,05 - 0,95$ .

При проведении реакции в отсутствие  $Mn^{2+}$  из найденных значений  $k$  и  $\xi_0$ , определяемой как  $\xi_0 = \frac{2 \cdot k_0}{k \cdot A_0}$ , рассчитывают также константу скорости некаталитической стадии  $k$ .

В случае выполнения данной работы студентами химических специальностей или в качестве курсовой кинетические измерения проводят при трёх-четырёх различных температурах (по выбору преподавателя, в интервале 20-45°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

1. Привести кинетическую классификацию химических реакций.
2. Что такое скорость химической реакции, как она изменяется во времени и от каких факторов зависит?
3. Что выражает собой константа скорости реакции? Какова размерность этой величины для реакций первого и второго порядка? Ее физический смысл, и от каких факторов она зависит?
4. Почему для мономолекулярной реакции время превращения определенной доли вещества не зависит от начальной концентрации?
5. Что представляют собой реакции нулевого порядка?
6. Как выводятся константы скорости реакций первого и второго порядка? Второго порядка, если концентрации реагирующих веществ не равны?
7. Что понимается под периодом полураспада вещества? Как его можно вычислить для реакций первого и второго порядка?
8. Какими методами определяют порядок реакции?
9. Как влияет температура на скорость химической реакции? Какие уравнения учитывают это влияние?
10. Какие реакции относятся к сложным реакциям?
11. Что представляет собой энергия активации обратимой химической реакции и как она связана с тепловым эффектом реакции?
12. Что понимается под катализом?
13. Каковы основные особенности гетерогенных реакций?
14. Какие вещества называются катализаторами? Что является мерой каталитической активности?
15. Каков принцип действия катализатора?
16. Что понимается под селективностью катализатора?
17. Каковы основные виды гомогенного катализа?
18. Каков механизм кислотно-основного катализа?
19. Дать определение понятиям «катализ», «автокаталитическая реакция».
20. Лимитирующая стадия сложного химического процесса - дать определение, привести пример (кинетическую схему).

## Тестовые задания

### Вариант 1

#### 1. К гетерогенным реакциям относится...

- 1)  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$
- 2)  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
- 3)  $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$
- 4)  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCl}$

#### 2. К гомогенным реакциям относится...

- 1)  $2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$
- 2)  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
- 3)  $2\text{Li} + \text{H}_2 = 2\text{LiH}$
- 4)  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$

#### 3. Уравнение реакции $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ соответствует

...

- 1) каталитической гетерогенной реакции
- 2) каталитической реакции без изменения степеней окисления
- 3) некаталитической гомогенной реакции
- 4) каталитической окислительно-восстановительной реакции

#### 4. Верны ли следующие суждения?

А. Энергия активации - энергия, которую должны иметь реагенты для осуществления реакции между ними.

Б. Катализатор увеличивает энергию активации прямой реакции.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения неверны

#### 5. Верны ли следующие суждения?

А. Катализатор - вещество, которое увеличивает скорость химической реакции, но само в ней не участвует.

Б. Ингибитор уменьшает энергию активации прямой реакции.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения неверны

**6. Верны ли следующие суждения?**

А. Катализатор - вещество, которое сдвигает равновесие в сторону прямой реакции.

Б. Введение катализатора меняет механизм химической реакции.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения неверны

**7. Катализатор увеличивает скорость ...**

- 1) только обратной реакции
- 2) только прямой реакции
- 3) прямой и обратной реакций одинаково
- 4) прямой реакции больше, чем обратной

**8. При введении катализатора теплота экзотермической реакции  $Q$  ...**

- 1) увеличится
- 2) уменьшится
- 3) станет равной нулю
- 4) не изменится

**9. Верны ли следующие суждения?**

А. В случае гомогенного катализа катализатор образует отдельную фазу - твердую в присутствии жидких или газообразных реагентов.

Б. Селективный катализатор увеличивает скорость только одной из возможных реакций и способствует протеканию именно этой реакции.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения неверны

**10. Верны ли следующие суждения?**

А. Ферменты - биологические катализаторы белковой природы.

Б. Ферменты не используются при выпечке хлеба и варке пива.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения неверны

**11. Укажите фермент, находящийся в слюне и расщепляющий углеводы.**

- 1) пепсин
- 2) птиалин
- 3) липаза
- 4) нуклеаза

**12. Укажите основной желудочный фермент, расщепляющий белки до пептидов.**

- 1) нуклеаза
- 2) птиалин
- 3) пепсин
- 4) липаза

**13. Укажите важнейший фермент в переваривании жиров.**

- 1) птиалин
- 2) пепсин
- 3) нуклеаза
- 4) липаза

**14. Катализатор, используемый в автомобилях для преобразования выхлопных газов, содержит...**

- 1) Mg и Al
- 2) Pt и Rh
- 3) Fe и Co
- 4) Ag и Cu

**15. Верны ли следующие суждения?**

А. Уротропин является ингибитором коррозии.

Б. Антиоксидантами являются витамин А и витамин Е.

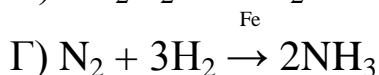
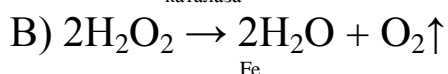
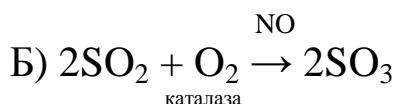
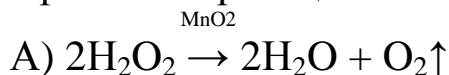
- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения неверны



## Вариант 2

**1. Установите соответствие между уравнением реакции и типом катализа в этой реакции. Ответ дайте в виде последовательности цифр, соответствующих буквам по алфавиту.**

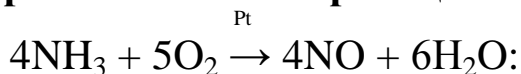
Уравнение реакции:



Тип катализа:

- 1) гомогенный катализ
- 2) гетерогенный катализ
- 3) ферментативный катализ

**2. Среди нижеперечисленных характеристик выберите те, которые относятся к реакции:**



- 1) гомогенный катализ
- 2) гетерогенный катализ
- 3) селективный катализ
- 4) ферментативный катализ
- 5) экзотермическая реакция
- 6) эндотермическая реакция.

**Ответ дайте в виде последовательности цифр в порядке их возрастания.**

**3. Установите соответствие между процессом, осуществляемым в организме, и ферментами, катализирующими этот процесс...**

- А) гидролиз
- Б) структурные или геометрические изменения в молекуле
- В) окисление или восстановление
- Г) перенос химических групп с одной молекулы на другую

Ферменты:

- 1) лигазы
- 2) оксидоредуктазы
- 3) гидролазы
- 5) изомеразы
- 6) трансферазы

**Ответ дайте в виде последовательности цифр, соответствующих буквам по алфавиту.**

### Вариант 3

#### 1. К обратимым реакциям относятся...

- 1)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$
- 2)  $\text{CaCO}_3 = \text{CO}_2 + \text{CaO}$
- 3)  $\text{AlCl}_3 + 3\text{NaOH} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$
- 4)  $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HCl} = \text{AgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

#### 2. К необратимым реакциям относятся...

- 1)  $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{KCl} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CuCl}$
- 2)  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$
- 3)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{NaCl} + \text{BaSO}_4$
- 4)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{KOH} = \text{CH}_3\text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$

#### 3. Уравнению $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ соответствует...

- 1) гомогенная, обратимая
- 2) гетерогенная, необратимая
- 3) гетерогенная, обратимая
- 4) гомогенная, обратимая

#### 4. Верны ли следующие утверждения?

- А) Катализатор влияет на массу продукта  
 Б) В ходе реакции катализатор меняет свой химический состав
- 1) верно только А
  - 2) верно только Б
  - 3) верны оба суждения
  - 4) оба суждения не верны

#### 5. Верны ли следующие утверждения?

А) При гомогенном катализе все взаимодействующие вещества и катализатор находятся в одной фазе.

Б) При гомогенном катализе катализатор представляет самостоятельную фазу, чаще всего твердую, граничащую с фазой реагентов, то есть реагенты и катализатор находятся в разных контактирующих фазах.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения не верны

#### 6. Ингибитор уменьшает скорость реакции ...

- 1) не влияет на скорость реакции

- 2) при прямой реакции
- 3) при прямой и обратной реакции
- 4) при обратной реакции

**7. Верны ли следующие утверждения?**

А) Катализ может осуществляться не только ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$ , но и веществами - донорами или акцепторами протонов, такими как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  - кислоты и основания Бренстеда.

Б) Катализ - ускорение химических реакций в результате увеличения концентрации реагентов в мицеллах поверхностно-активных веществ (ПАВ) или в результате изменения степени диссоциации реагентов в присутствии мицелл ПАВ.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения не верны

**8. Каталитический коэффициент для гомогенных реакций**

**можно вычислить по уравнению...**

- 1)  $k_k = k_0 + a c$
- 2)  $A = w_0 - w_k(1 - \phi)$
- 3)  $k_c = k_0 + a k_0$
- 4)  $A = k_0 - w_k(1 - \phi)$

**9. К бимолекулярным реакциям относятся...**

- 1)  $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{Cl} + \text{HCl}$
- 2)  $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$
- 3)  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
- 4)  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$

### Вариант 4

**1. Среди нижеперечисленных характеристик выберите те, которые характерны автокатализу:**

- 1) процесс идёт при возрастающей концентрации катализатора
- 2) процесс идёт при убывающей концентрации катализатора
- 3) скорость автокаталитической реакции в начале реакции возрастает и лишь на более глубоких стадиях начинает падать
- 4) кинетическая кривая для продукта автокаталитической реакции имеет S-образный вид
- 5) скорость автокаталитической реакции в начале реакции убывает и лишь на более глубоких стадиях начинает возрастать
- 6) кинетическая кривая для продукта автокаталитической реакции имеет V-образный вид

**2. Среди нижеперечисленных характеристик выберите те, которые необходимы для регистрации кинетической кривой:**

- 1) длина волны 430 нм
- 2) длина волны 460 нм
- 3) используют спектрофотометр в кварцевой кювете с длиной оптического пути  $l=1$  см
- 4) используют спектрофотометр в кварцевой кювете с длиной оптического пути  $l=2$  см
- 5) время регистрации - 25 мин с интервалом 20 с
- 6) время регистрации - 25 мин с интервалом 30 с

### Список использованных источников

1. Ашмор П. Катализ и ингибирование химических реакций. - М.: Мир, 1966. - 497 с.
2. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. - М.: Академия, 2003. - 251 с.
3. Байрамов В.М. Химическая кинетика и катализ. Примеры и задачи с решениями: учебное пособие. - М.: Академия, 2003. - 316 с.
4. Безденежный А.А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчёта кинетических констант. - М.: Химия, 1973. - 256 с.
5. Горшков В.И. Основы физической химии: учебник для вузов / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. - 3-е изд. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. - 407 с.
6. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. - М.: Высшая школа, 1988. - 391 с.
7. Зимон А.Д. Физическая химия: учебник / А.Д. Зимон; МГТА. - М.: АГАР, 2003. - 320 с.
8. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. - 10-е изд., испр. и доп. - СПб. : Иван Федоров, 2003. - 240 с.
9. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. - М.: Мир, 1983. - 300 с.
10. Основы физической химии. Теория и задачи: учебное пособие для вузов / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. - М.: Изд-во «Экзамен», 2005. - 480 с.
11. Практикум по физической химии: учебное пособие для вузов / под ред. М.И. Гельфмана. - СПб. : Лань, 2004. - 256 с.
12. Практикум по физической химии / под ред. И.В. Кудряшова. М.: Высш.шк., 1986. 495 с.
13. Стромберг А.Г. Физическая химия: учебник для вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко; под ред. А.Г. Стромберга. - 6-е изд., стер. - М.: Высш. шк., 2006. - 527 с.
14. Фролов Ю.Г. Физическая химия: учебное пособие для вузов / Ю.Г. Фролов, В.В. Белик. М.: Химия, 1993. - 421 с.

15. Химическая кинетика и катализ: учебное пособие по курсу «Физическая химия» / Ж.И. Беспалова, Н.В. Смирнова, И.А. Пятерко, Ю.Д. Кудрявцев; Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ). - Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2014. - 98 с.

16. Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики, 4-е издание, М.: Высшая школа, 1984. - 463 с.

17. Эткинс П. Физическая химия: учебник для вузов: пер. с англ.: в 3 ч. Ч.1: Равновесная термодинамика / П. Эткинс, Д. Паула - М.: Мир, 2007. - 494 с.