

**А.В. ЛЕВАНОВ, О.Я. ИСАЙКИНА, В.П. БОГДАНОВ,
Н.Ю. ИГНАТЬЕВА**

ПРАКТИКУМ по ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**КИНЕТИКА ГОМОГЕННОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ВОДНОМ
РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ ИОДИД-ИОНОВ**

Методическое пособие
для студентов химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова, филиал в г. Баку,
обучающихся по специальности «химия»

МОСКВА 2018

УДК 541.1

Леванов А.В., Исайкина О.Я., Богданов В.П., Игнатьева Н.Ю. Практикум по физической химии. Кинетика гомогенного каталитического разложения пероксида водорода в водном растворе в присутствии иодид-ионов. – Москва, 2018. 19 с.

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Рецензент: докт. хим. наук Е.В. Скокан.

Дано описание экспериментальной задачи общего практикума по физической химии, посвященной определению порядка и константы скорости реакции гомогенного каталитического разложения перекиси водорода в водном растворе в присутствии иодид-ионов. Реакцию проводят в условиях псевдонулевого порядка, за её ходом следят по объёму выделившегося газообразного кислорода. Задача выполняется в рамках темы «Химическая кинетика» курса Физической химии, в VI семестре, студентами третьего курса химического факультета филиала МГУ в г. Баку, обучающимися по специальности «Химия».

СОДЕРЖАНИЕ

ЦЕЛИ РАБОТЫ.....	4
I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ.....	4
I.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ	4
I.2. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ.....	7
I.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИЙ ПСЕВДОНУЛЕВОГО ПОРЯДКА	10
I.4. МЕХАНИЗМ СЛОЖНОЙ РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА И ИОДИД- ИОНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ.....	11
II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	14
II.1. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ	14
II.2. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА	15
II.3. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ	16
III. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ	17
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	17
ПРИЛОЖЕНИЕ. МЕТОДИКА ПЕРМАНГАНОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ	18
ЛИТЕРАТУРА	19

ЦЕЛИ РАБОТЫ

- 1) Запись кинетических кривых выделения кислорода при каталитическом разложении пероксида водорода при различных концентрациях H_2O_2 и I^- в реакционном растворе.
- 2) Определение порядка и константы скорости реакции каталитического разложения пероксида водорода.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

I.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Химическая кинетика – наука о скоростях химических реакций. Она изучает протекание химических реакций во времени, механизмы химических реакций, и влияние на них различных факторов.

Различают *простые (элементарные) химические реакции*, протекающие в одну стадию (без промежуточных веществ), и *сложные реакции*, протекающие через несколько стадий (являющиеся совокупностью простых реакций). *Механизмом (кинетической схемой)* химической реакции называется совокупность простых реакций, через которые она протекает.

В ходе химической реакции концентрации её участников изменяются. Исходные вещества (реагенты) расходуются, и концентрация их уменьшается, продукты образуются, их концентрация растёт. Если реакция является сложной, то образуются промежуточные вещества, концентрация которых сначала возрастает, а затем уменьшается до нуля. *Кинетической кривой* называется зависимость концентрации (или прямо пропорциональной ей величины) какого-либо участника реакции от времени.

Пусть в гомогенной системе объёмом V проходит химическая реакция, и за время dt количество i -го участника реакции системе изменилось вследствие химического превращения на величину dn_i . Если стехиометрическое уравнение реакции неизвестно, то скорость r_i по веществу i определяется как производная количества этого вещества по времени, отнесенная к объёму реакционной системы, взятая со знаком «+», если вещество образуется в ходе химической реакции, и со знаком «-», если оно расходуются:

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}.$$

При постоянстве объёма V реакционной системы, его можно внести под знак дифференциала. Тогда скорость химической реакции по веществу i будет равна производной концентрации¹ по времени:

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \pm \frac{d(n_i/V)}{dt} = \pm \frac{dC_i}{dt}.$$

Скорость можно определить по любому из участников реакции. Пусть известно стехиометрическое уравнение реакции, например,



Для того, чтобы скорости по различным веществам были равны друг другу, их надо разделить на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Тогда скорость химической реакции определяется равенствами:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{y} \frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{z} \frac{d[Z]}{dt}.$$

В химической кинетике очень важно знать, как скорость реакции зависит от концентраций реагирующих веществ. Ответ на этот вопрос даёт *основной постулат химической кинетики* (или *кинетический закон действующих масс*).²

Основной постулат химической кинетики относится к любой химической реакции (и сложной, и простой), и постулирует форму зависимости скорости от концентраций её участников

$$r = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}; \quad (2)$$

то есть, *скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени.*

Коэффициент пропорциональности k называется *константой скорости* химической реакции. Константа скорости простой реакции не зависит от концентраций её участников. Показатели степени α и β называются *порядками* химической реакции по веществам А и В соответственно; они являются эмпирическими параметрами, и, вообще говоря, не могут быть предсказаны теоретически. Сумма порядков реакции по А и В, $\alpha + \beta$, называется *суммарным (общим) порядком* химической реакции.

Кинетический закон действующих масс применим только к простой химической реакции, и описывает зависимость скорости от концентраций её участников в виде

¹ Концентрация вещества А, измеряемая в моль л⁻¹ (М), обозначается C_A или $[A]$.

² Некоторые авторы не проводят различия между терминами «*основной постулат химической кинетики*» и «*кинетический закон действующих масс*». В настоящем описании считается, что они различаются: *основной постулат химической кинетики* – эмпирическая закономерность, относящаяся к любой химической реакции; *кинетический закон действующих масс* – утверждение, которое может быть обосновано теоретически, и относящееся только к простым (элементарным) реакциям.

$$r = k[A]^a[B]^b, \quad (3)$$

где a и b – стехиометрические коэффициенты исходных веществ. Кинетический закон действующих масс в принципе может быть обоснован на основе физически очевидного утверждения о том, что реагируют только те молекулы, которые сталкиваются (частота столкновений молекул пропорциональна произведению их концентраций). Коэффициенты a и b могут быть предсказаны теоретически, исходя из стехиометрического уравнения реакции.

Для простых реакций используют понятие молекулярности. *Молекулярность* химической реакции – это число молекул, подвергшихся химическому превращению в ходе реакции. Молекулярность может быть равна только 1, 2 или 3. Значений, больших, чем 3, молекулярность принимать не может, поскольку вероятность одновременного соударения более чем трех частиц ничтожно мала. Порядки простой реакции по веществам А и В равны стехиометрическим коэффициентам, $\alpha = a$, $\beta = b$, причем значения молекулярности и суммарного порядка простой реакции совпадают.

Для некоторых сложных химических реакций, форма зависимости скорости от концентраций исходных веществ может иметь существенно более сложный вид, чем выражение (2). Это значит, что основной постулат химической кинетики к таким реакциям не применим. Тем не менее, при изучении сложных реакций, особенно при первичном анализе экспериментальных кинетических данных, выражение скорости химической реакции согласно основному постулату (2) используют как очень удобную аппроксимационную формулу. При этом, во многих случаях зависимость скорости от концентраций реагентов действительно подчиняется выражению (2).

В формальной кинетике, теоретический анализ химических реакций осуществляют с помощью дифференциальных уравнений химической кинетики. Их записывают, исходя из определения скорости химической реакции и кинетического закона действующих масс. Рассмотрим простую химическую реакцию со стехиометрическим уравнением (1). Скорости изменения концентраций участников реакции следующим образом связаны с её скоростью:

$$\frac{d[A]}{dt} = -a \cdot r, \quad \frac{d[B]}{dt} = -b \cdot r, \quad \frac{d[Y]}{dt} = y \cdot r, \quad \frac{d[Z]}{dt} = z \cdot r.$$

Выражая скорость реакции через концентрации исходных веществ с помощью закона действующих масс (3), $r = k[A]^a[B]^b$, получаем систему

дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций участников реакции с течением времени:

$$\frac{d[A]}{dt} = -ak[A]^a[B]^b, \quad \frac{d[B]}{dt} = -bk[A]^a[B]^b, \quad \frac{d[Y]}{dt} = yk[A]^a[B]^b, \quad \frac{d[Z]}{dt} = zk[A]^a[B]^b.$$

Для записи дифференциальных уравнений, соответствующих сложным реакциям как совокупности простых реакций, используют ещё *принцип независимости протекания химических реакций*. Согласно принципу, если в системе имеет место несколько простых реакций (стадий сложной реакции), то каждая из них протекает по таким же кинетическим законам и с той же скоростью, как и в отсутствии других реакций. Другими словами, выражение скорости каждой простой реакции записывается согласно закону действующих масс (3), причем концентрации реагентов, входящие в выражение скорости, равны их действительным концентрациям.³ Из принципа независимости следует, что если вещество является участником нескольких химических реакций, то скорость изменения его концентрации равна сумме скоростей реакций, где это вещество образуется, *минус* сумма скоростей реакций, где оно расходуется, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

1.2. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Первым этапом формально-кинетического исследования химической реакции является определение её порядка и константы скорости. При изложении методов определения порядка в учебных курсах, основным постулат химической кинетики записывают в виде

$$r = kC^n, \tag{4}$$

где C – концентрация исходного вещества, n – порядок реакции по данному веществу или общий порядок реакции, k – истинная или эффективная константа скорости.

Для того, чтобы из общего выражения основного постулата химической кинетики (2) получить частную форму (4), используют два подхода. Пусть в системе протекает химическая реакция, описываемая стехиометрическим уравнением (1). Один из подходов (*метод избытков Оствальда*, или *метод изолирования*) состоит в том, что кинетический

³ Принцип независимости вытекает из того, что элементарные химические превращения протекают независимо друг от друга, так как, во-первых, число столкновений, приводящих к химическому превращению, мало по сравнению с общим числом столкновений, во-вторых, совершаются они практически мгновенно.

эксперимент проводится при значительном избытке одного из реагентов (например, В). Тогда расходом вещества В за время опыта можно пренебречь (его концентрация остается практически не изменяется, и равна начальной концентрации), а скорость реакции будет зависеть только от концентрации А. В результате, скорость реакции описывается выражением

$$r = k_{эф}[A]^{\alpha},$$

которое по форме совпадает с (4). Величина $k_{эф} = k[V]^{\beta}$ называется *эффективной (кажущейся) константой скорости реакции*, поскольку в условиях описываемого эксперимента она будет постоянной. Метод избытков позволяет определить порядок реакции по реагенту А.

При другом подходе (*метод равных концентраций*), в кинетическом эксперименте берут равные начальные концентрации реагентов А и В.⁴ Тогда скорость реакции определяется выражением

$$r = kC^{\alpha+\beta},$$

вид которого аналогичен (4). В данном случае $C = [A] = [B]$. Метод равных концентраций позволяет определить общий (суммарный) порядок реакции.

Кинетическая кривая реагента $C(t)$, зависимость его концентрации от времени, представляет исходные экспериментальные данные, необходимые для нахождения порядка химической реакции. В *дифференциальных методах* определения порядка, анализируют зависимость скорости химической реакции от концентрации исходного вещества. Скорости получают путем дифференцирования зависимости $C(t)$ по времени; этим и объясняется название методов.

Если мы располагаем только одной кинетической кривой, определение порядка проводится следующим образом. Выбираются две точки $((t_1, C_1)$ и $(t_2, C_2))$ на кинетической кривой. Путём численного или графического дифференцирования вычисляются значения производной концентрации по времени, то есть скорости химической реакции в этих двух точках, r_1 и r_2 . Согласно (4), эти скорости следующим образом связаны с концентрациями исходного вещества:

$$r_1 = kC_1^n, \quad r_2 = kC_2^n.$$

Разделив первое из этих равенств на второе и прологарифмировав частное, можно получить формулу для расчета порядка,

$$n = \frac{\lg(r_1 / r_2)}{\lg(C_1 / C_2)}. \quad (5)$$

⁴ Вообще говоря, значения начальных концентраций реагентов могут быть не точно равны друг к другу. Но если проводится серия экспериментов, то в различных опытах начальные концентрации обязательно должны находиться в одном и том же отношении.

Если изучаемая реакция является простой, то описываемый метод даст истинное значение порядка. Если реакция сложная, промежуточные вещества и продукты могут взаимодействовать с тем исходным веществом, кинетическую кривую которого мы анализируем, и истинный порядок определить не удастся. Может случиться так, что результаты расчета по формуле (5) будут изменяться в зависимости от выбора точек на кинетической кривой, то есть будут зависеть от времени.

Истинный порядок реакции можно определить, если использовать для анализа несколько, по крайней мере, две кинетические кривые (*метод Вант-Гоффа*). Кинетические кривые дифференцируют в точке $t = 0$, и получают начальные скорости реакции (например, $r_{0,1}$ и $r_{0,2}$), соответствующие различным начальным концентрациям ($C_{0,1}$ и $C_{0,2}$). С помощью преобразований, аналогичных проведенным выше, получают формулу для расчета порядка

$$n = \frac{\lg(r_{0,1} / r_{0,2})}{\lg(C_{0,1} / C_{0,2})}. \quad (6)$$

Промежуточные вещества и продукты, мешающие определению порядка, в начальный момент протекания реакции ещё не успевают образоваться, поэтому порядок реакции, определенный с использованием формулы (6), является истинным.

Если у нас имеется более чем два значения скорости реакции (вместе с соответствующими концентрациями) то для определения порядка можно построить график зависимости $\lg r$ от $\lg C$ (или $\lg r_0$ от $\lg C_0$). Согласно выражению (4), уравнение этой зависимости имеет вид

$$\lg r = \lg k + n \cdot \lg C \text{ (или } \lg r_0 = \lg k + n \cdot \lg C_0),$$

График будет представлять собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен порядку реакции.

Следует отметить, что дифференцирование всегда приводит к возрастанию ошибок: если экспериментальные значения концентраций имеют какую-то погрешность измерения, то погрешность скорости (производной концентрации по времени) будет существенно больше. Поэтому, когда для анализа доступна вся кинетическая кривая, от момента начала реакции до времени её практического завершения, для определения порядка реакции предпочтительнее использовать интегральные методы.

Тем не менее, при определенных условиях кинетического эксперимента, а именно, при протекании реакции по *псевдонулевому кинетическому порядку*, использование дифференциального метода является

единственно возможным, а получаемые с его помощью значения истинного порядка и константы скорости имеют высокую точность.

1.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИЙ ПСЕВДОНУЛЕВОГО ПОРЯДКА

Псевдонулевой порядок реакции реализуется в том случае, когда реакция протекает достаточно медленно, и за время эксперимента мы наблюдаем только начальный участок кинетической кривой. При этом концентрации реагентов практически равны их начальным концентрациям. Пусть реакция описывается уравнением (1). Дифференциальное уравнение для концентрации какого-либо участника реакции, например, вещества А, в этом случае имеет вид

$$\frac{d[A]}{dt} = -ak[A]_0^\alpha [B]_0^\beta, \quad (7)$$

причем в правой части (7) стоят начальные концентрации А и В.

Интегрирование дифференциального уравнения (7) с учетом начального условия $[A]|_{t=0} = [A]_0$ приводит к результату

$$[A] = [A]_0 - ak[A]_0^\alpha [B]_0^\beta \times t.$$

Множитель $ak[A]_0^\alpha [B]_0^\beta$ является в данном случае постоянной величиной.

Поэтому кинетическая кривая А соответствует реакции нулевого порядка,

$$[A] = [A]_0 - K_{эф} \times t,$$

где эффективная константа $K_{эф} = ak[A]_0^\alpha [B]_0^\beta$.

Согласно уравнению (7), скорость реакции псевдонулевого порядка постоянна (не зависит от времени), и равна эффективной константе $K_{эф}$. Если имеется экспериментальная кинетическая кривая псевдонулевого порядка, например, зависимость концентрации вещества А от времени t , то для определения скорости, её надо аппроксимировать прямой линией (найти уравнение линейной регрессии), причем угловой коэффициент ($-K_{эф}$) будет равен скорости реакции со знаком минус.

Для определения порядка реакции, надо получить зависимость скорости, то есть эффективной константы псевдонулевого порядка $K_{эф}$, от концентраций исходных веществ. Для этого, записывают серию кинетических кривых при различных начальных концентрациях, и находят угловые коэффициенты этих кривых. Если в экспериментах варьировалась начальная концентрация только одного из реагентов, например, А, а концентрация другого оставалась неизменной, то строят график зависимости $\lg K_{эф}$ от $\lg [A]_0$. Он описывается прямой линией,

$$\lg K_{\text{эф}} = \text{const} + \alpha \lg [A]_0 \quad (\text{const} = \lg(ak[B]_0^\beta)),$$

угловой коэффициент которой равен α – порядку реакции по веществу А.

Если в экспериментах брали одинаковые начальные концентрации исходных веществ, $[A]_0 = [B]_0 = C_0$, то строят график зависимости $\lg K_{\text{эф}}$ от $\lg C_0$,

$$\lg K_{\text{эф}} = \text{const} + (\alpha + \beta) \lg C_0 \quad (\text{const} = \lg(ak)),$$

с помощью которого находят суммарный порядок реакции $(\alpha + \beta)$.

Возможны и другие варианты планирования экспериментов с целью определения порядка. Например, при варьировании сразу двух начальных концентраций $[A]_0$ и $[B]_0$, можно определить порядки реакции по обоим реагентам, если аппроксимировать зависимость $\lg K_{\text{эф}}$ от $\lg [A]_0$ и $\lg [B]_0$ с помощью уравнения линейной регрессии функции двух переменных,

$$\lg K_{\text{эф}} = \lg(ak) + \alpha \lg [A]_0 + \beta \lg [B]_0.$$

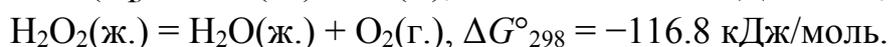
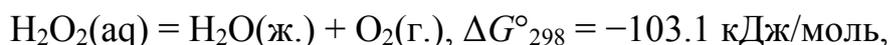
После того, как порядок реакции найден, рассчитывают константу скорости,

$$k = K_{\text{эф}} / (a[A]_0^\alpha [B]_0^\beta). \quad (8)$$

1.4. МЕХАНИЗМ СЛОЖНОЙ РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА И ИОДИД-ИОНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

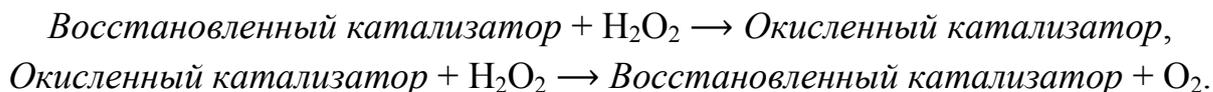
Реакция разложения перекиси водорода в водном растворе является примером гомогенной каталитической реакции. Согласно определению, предложенному академиком Г.К. Боресковым, *катализом* называется увеличение скорости химических реакций под действием *катализаторов* - веществ, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, восстанавливающими свой химический состав после каждого цикла такого взаимодействия, и к концу реакции остающимися химически неизменными. Следует отметить, что катализатор не смещает химическое равновесие, не влияет на энергию Гиббса, константу равновесия, и тепловой эффект реакции, а только ускоряет достижение состояния равновесия в обратимой химической реакции.

Перекись водорода является термодинамически нестабильным веществом по отношению к разложению на воду и молекулярный кислород, причем стандартная энергия Гиббса этого процесса существенно меньше нуля:



При обычных условиях, скорость реакции разложения перекиси водорода очень мала.

Существует множество гомогенных и гетерогенных катализаторов разложения перекиси водорода, и одним из них является иодид-ион. Катализ иодид-ионом осуществляется по переносному механизму:



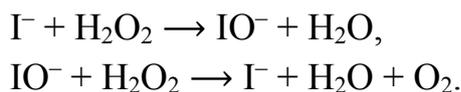
Механизм сложной реакции между перекисью водорода и иодид-ионом в водном растворе представлен в Табл. 1.

Табл. 1. Стадии сложной реакции перекиси водорода с иодид-ионом в водном растворе.

	Стадия	Константа скорости или равновесия (25 °С)	Ссылка
1)	$\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}$	$1.15 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$	[1]
2)	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3.33 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$	[2]
3)	$\text{I}^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HOI} + \text{H}_2\text{O}$	$0.175 \text{ M}^{-2}\text{c}^{-1}$	[3]
4)	$\text{HOI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$33 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$	[2]
5)	$\text{HOI} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{IO}^-$	$2.3 \times 10^{-11} \text{ M}$	[4]
6)	$\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOI} + \text{I}^- + \text{H}^+$	$5.3 \times 10^{-13} \text{ M}^2$	[4]
7)	$\text{I}^- + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}_3^-$	715 M^{-1}	[4]

Детальные исследования реакции H_2O_2 с I^- в кислой среде [5, 6] показали, что влияние кислотности более сложное, чем следует из стадий (5 – 7) механизма. Проявляется это в том, что различные буферные системы по разному влияют на скорость реакции. Расширенный механизм, учитывающий все особенности изучаемой реакции, представлен в работе [7].

Согласно механизму Табл. 1, скорость реакции между перекисью и иодидом зависит, в частности, от кислотности реакционного раствора. В нейтральной и щелочной среде, активный иод⁵ в водном растворе существует в основном в форме гипоиодит-иона IO^- , так как иодноватистая кислота HOI очень слабая. Поэтому в нейтральной и щелочной среде, механизм реакции между перекисью и иодидом может быть адекватно представлен как совокупность только двух простых реакций – стадий (1-2) из табл. 1:



Промежуточным веществом является гипоиодит-ион IO^- . Лимитирующей стадией является реакция (1) его образования; расходование

⁵ Активный иод – это совокупность соединений иода в степенях окисления +1 и 0, IO^- , HOI , I_2 , I_3^- , которые могут легко переходить друг в друга в растворе иодид-ионов посредством обратимых реакций (5-7) (Табл. 1).

гипоиодита происходит в очень быстрой реакции (2). Применяя по отношению к гипоиодит-иону метод квазистационарных концентраций, получаем выражение скорости реакции

$$\frac{1}{V} \frac{dn(O_2)}{dt} = k_1[\Gamma][H_2O_2],$$

где $n(O_2)$ – число моль газообразного кислорода, выделившегося в ходе реакции, V – объём реакционного раствора. Таким образом, если за реакцией перекиси и иодидом следить по выделению кислорода, то экспериментально определяемая константа скорости есть константа скорости стадии (1). Её кинетические характеристики приведены в Табл. 2.

Табл. 2. Кинетические характеристики простой реакции

$\Gamma + H_2O_2 \rightarrow IO^- + H_2O$ в водном растворе.

Константа скорости, $M^{-1}s^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль	Ссылка
1.15×10^{-2} (25 °C)	54	[1, 3]
9.5×10^{-3} (23 °C)	57	[8]
7.86×10^{-3} (20 °C)	57	[9]

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

II.1. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

Оборудование:

- 1) Экспериментальная установка для проведения реакции между перекисью водорода и иодид-ионом в водном растворе, и определения объёма выделившегося газа по массе вытесненной воды. Схема установки показана на рис. 1.
- 2) Электронный весы с возможностью записи показаний в компьютер.
- 3) Компьютер.

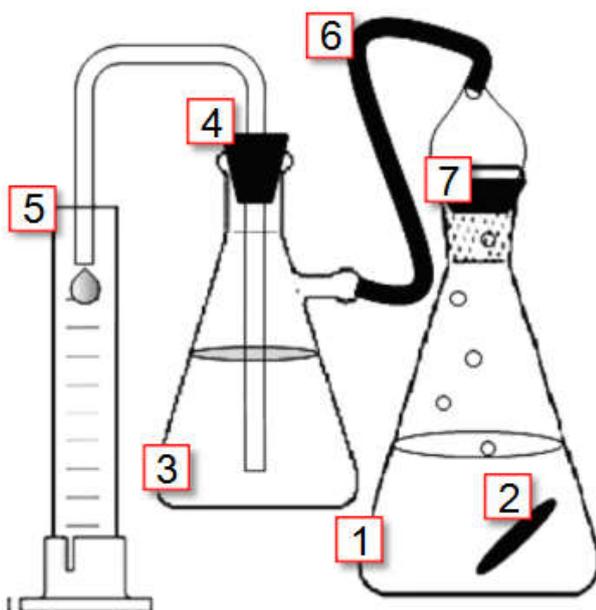


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – реакционный сосуд, 2 – перемешивающий элемент магнитной мешалки, 3 – сосуд с водой, 4 – трубка для отвода воды, 5 – стаканчик для сбора вытесненной воды, установленный на весах, 6 – газоотводная трубка, 7 – герметичная крышка реакционного сосуда.

Посуда: Мерные колбы на 100 мл (2 шт); Пипетки на 10 мл (2 шт).

Реагенты: Водные растворы 4 М H_2O_2 (≥ 50 мл) и 4 М KI (≥ 50 мл).

Перед приготовлением раствора H_2O_2 , рекомендуется проверить концентрацию исходной перекиси водорода согласно методике, описанной в Приложении.

II.2. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

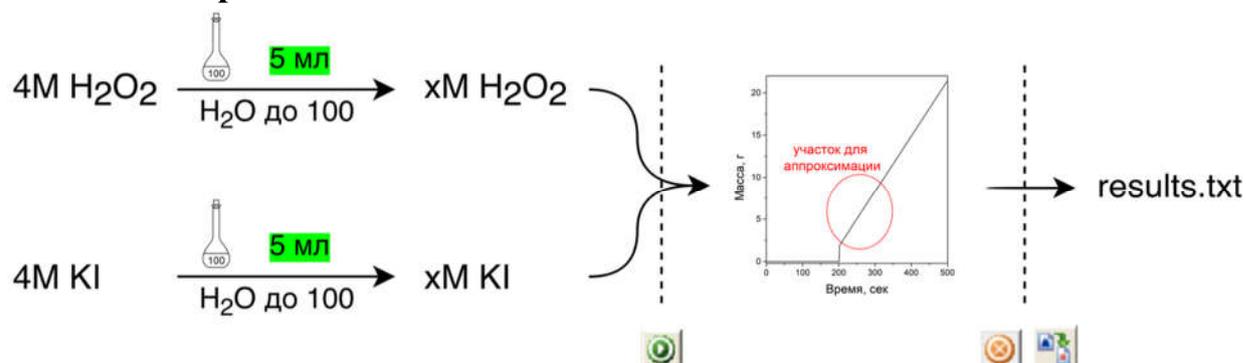
Что измеряем:

Массу вытесненной воды (г), равную объему выделившегося в ходе реакции кислорода (мл), в зависимости от времени.

Что варьируем:

Объемы добавленных исходных растворов KI и H₂O₂, а следовательно, и их концентрации.

Схема эксперимента:



Ход эксперимента:

- 1) Собирают экспериментальную установку (рис. 1), подключают весы к компьютеру и запускают программу «Химия-Практикум». На экране должен появиться шаблон графика зависимости массы от времени.
- 2) В мерных колбах на 100 мл готовят растворы H₂O₂ и KI, добавляя следующие объемы исходных (4 М) растворов:

№ эксперимента	V (4M H ₂ O ₂), мл	V (4M KI), мл
1	5	5
2	6	6
3	7	7
4	8	8
5	9	9
6	10	10

Растворы H₂O₂ и KI надо готовить в одних и тех же колбах: одна колба – только для перекиси, другая – только для иодида.

- 3) Выливают содержимое обеих мерных колб в реакционный сосуд, герметично закрывают его крышкой, соединенной с газоотводной трубкой. Устанавливают режим работы магнитной мешалки. Включают регистрацию массы вытесненной воды в зависимости от времени (🕒).
- 4) Эксперимент прекращают по прошествии 5-7 мин, или когда стаканчик (5, рис. 1) заполнится водой. Для этого отсоединяют крышку с газоотводной трубкой от реакционного сосуда, останавливают регистрацию массы воды (⏸) в программе, и сохраняют файл (💾)

5) Повторяют шаги 2) – 5) с другими объемами исходных растворов перекиси и иодида.

III. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Для записи экспериментальных данных, расчетов, и построения графиков, используют программу Microsoft Excel или Origin.

1) Заполняют табл. 3. В столбец «0» записывают номер эксперимента, в столбцы А и В – объёмы исходных растворов перекиси и иодида, взятых для приготовления реакционного раствора. В столбцах С и D рассчитывают начальные концентрации перекиси и иодида в реакционном растворе.

Табл. 3. Обработка результатов экспериментов по исследованию кинетики разложения перекиси водорода в присутствии иодид-ионов. В третьей строке представлены формулы для расчета в программе Origin.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
№	$V(\text{KI})$, мл	$V(\text{H}_2\text{O}_2)$, мл	$[\text{I}^-]$, М	$[\text{H}_2\text{O}_2]$, М	$dV(\text{O}_2)/dt$, мл/с	$r = K_{\text{эф}}$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	$\lg C$	$\lg r$	k
			$4 \cdot \text{col}(A)/200$	$4 \cdot \text{col}(B)/200$	из кривых	$2 \cdot \text{col}(E)/(22400 \cdot 0.2)$	$\lg(\text{col}(C))$	$\lg(\text{col}(F))$	
1	5	5							
2	6	6							
3	7	7							
4	8	8							
5	9	9							
6	10	10							

2) Строят зависимости массы вытесненной воды от времени в каждом эксперименте. Выбирают начальный прямолинейный участок этих зависимостей, и определяют их угловой коэффициент, равный скорости выделения кислорода $dV(\text{O}_2)/dt$, мл/с, из реакционного раствора. Значения $dV(\text{O}_2)/dt$, вносят в столбец E табл. 3.

3) В столбце F рассчитывают скорость реакции разложения перекиси r , моль л⁻¹с⁻¹, в каждом эксперименте, равную эффективной константе псевдонулевого порядка $K_{\text{эф}}$. В расчетах используют значение объема реакционного раствора 200 мл.

4) Рассчитывают логарифмы величины $K_{\text{эф}}$ и концентрации одного из реагентов (или перекиси, или иодида), и строят график зависимости $\lg K_{\text{эф}}$ от $\lg C$. График аппроксимируют прямой линией, и по её угловому коэффициенту определяют общий порядок изучаемой реакции.

5) В столбце I табл. 3 рассчитывают значения константы скорости реакции, исходя из величин $r = K_{\text{эф}}$ и порядка реакции.

- 6) По результатам всех экспериментов, находят среднее значение и доверительные интервалы константы скорости.
- 7) На основе сведений о механизме изучаемой реакции, представленных в Теоретическом введении, и применяя метод квазистационарных концентраций, находят теоретическое выражение скорости реакции. С его помощью, выясняют, какой именно из стадий механизма соответствует найденное в экспериментах значение константы. Проводят сравнение экспериментальной константы с литературными данными.

III. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчёт о работе должен содержать:

- название, дата выполнения, цель, краткое описание работы, с указанием использованных для расчета формул, а также:
- заполненную таблицу 3;
- рисунок с графиками зависимостей объёма кислорода от времени реакции;
- график зависимости $\lg K_{эф}$ от $\lg C$, её аппроксимацию с помощью линейной регрессии, и значение общего порядка реакции.
- найденное значение константы скорости реакции, и его сравнение с литературными данными.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1) Дайте определение катализа и катализатора. На какие характеристики реакции, термодинамические или кинетические, влияет катализатор?
- 2) Назовите известные вам катализаторы разложения перекиси водорода. Являются ли эти катализаторы гомогенными или гетерогенными?
- 3) Каким образом скорость химических реакций (сложных и простых) зависит от концентраций участников реакций? Дайте определение порядка и молекулярности химической реакции.
- 4) Какие методы определения порядка вы использовали при обработки экспериментальных данных задачи?
- 5) Как связаны скорости разложения пероксида и выделения кислорода в реакции $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$?
- 6) Почему кинетические кривые выделения кислорода являются прямыми линиями, хотя изучаемая реакция не является реакцией нулевого порядка?
- 7) Почему в ходе реакции реакционный раствор слабо окрашивается в желто-коричневатый цвет, свидетельствующий о присутствии в нем трийодид-ионов I_3^- ?

**ПРИЛОЖЕНИЕ. МЕТОДИКА
ПЕРМАНГАТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

Из колбы с раствором перекиси водорода концентрации примерно 2М, отбирают аликвоту объёмом 1 мл, и переносят в стакан для титрования на 100 мл. Точный объём аликвоты определяют взвешиванием. В стакан добавляют ~20 мл 2М раствора серной кислоты. Титруют 0.02М раствором KMnO_4 из бюретки 50 мл до появления устойчивой слабо-розовой окраски.

При титровании происходит химическая реакция



Концентрацию перекиси, М, рассчитывают по формуле

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = (2.5 \cdot C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}) / V_{\text{аликвоты}},$$

где C_{KMnO_4} – концентрация перманганата калия, М, V_{KMnO_4} – объём перманганата калия, пошедший на титрование, мл, $V_{\text{аликвоты}}$ – объём аликвоты, мл. Если концентрация перекиси составляет точно 2М, то на титрование должно израсходоваться 40 мл 0.02М раствора KMnO_4 .

Точную концентрацию перманганата калия в растворе для титрования можно определить по его навеске при приготовлении раствора. Для увеличения срока хранения раствора перманганата, его надо растворять в 1М растворе серной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Liebhafsky H.A. *The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by the Iodine-Iodide Couple at 25°*. J. Am. Chem. Soc., **1932**, 54(5): 1792-1806. DOI: 10.1021/ja01344a011
2. Liebhafsky H.A. *The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by the Iodine-Iodide Couple. II and III. The Rate of Oxidation in Neutral, and in Acid, Solution of Hydrogen Peroxide by Iodine*. J. Am. Chem. Soc., **1932**, 54(9): 3499-3508. DOI: 10.1021/ja01348a003
3. Liebhafsky H.A., Mohammad A. *The Kinetics of the Reduction, in Acid Solution, of Hydrogen Peroxide by Iodide Ion*. J. Am. Chem. Soc., **1933**, 55(10): 3977-3986. DOI: 10.1021/ja01337a010
4. Schmitz G. *Inorganic reactions of iodine(+I) in acidic solutions*. Int. J. Chem. Kinet., **2004**, 36(9): 480-493. DOI: 10.1002/kin.20020
5. Ishigure K., Shiraishi H., Okuda H., Fujita N. *Effect of radiation on chemical forms of iodine species in relation to nuclear reactor accidents*. Radiation Physics and Chemistry, **1986**, 28(5): 601-610. DOI: 10.1016/1359-0197(86)90198-0
6. Ball J.M., Hnatiw J.B. *The reduction of I₂ by H₂O₂ in aqueous solution*. Can. J. Chem., **2001**, 79(3): 304-311. DOI: 10.1139/v01-027
7. Schmitz G. *Iodine(+I) reduction by hydrogen peroxide*. Russ. J. Phys. Chem. A, **2009**, 83(9): 1447-1451. DOI: 10.1134/s0036024409090052
8. Copper C.L., Koubek E. *Kinetics of the molybdate and tungstate catalyzed oxidation of iodide by hydrogen peroxide*. Inorg. Chim. Acta, **1999**, 288(2): 229-232. DOI: 10.1016/S0020-1693(99)00079-1
9. Wong G.T.F., Zhang L.-S. *The kinetics of the reactions between iodide and hydrogen peroxide in seawater*. Marine Chem., **2008**, 111(1): 22-29. DOI: 10.1016/j.marchem.2007.04.007