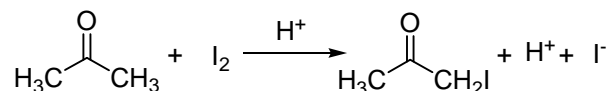


№ участника

Фамилия

Лист № 0 (выдается вместе с листами 1, 2 и 3)**КИНЕТИКА ИОДИРОВАНИЯ ДИМЕТИЛКЕТОНА В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

Реакция между диметилкетонем и иодом в водном растворе катализируется ионами водорода.



Кинетическое уравнение реакции можно записать в следующем виде:

$$w = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k \cdot [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^x \cdot [\text{I}_2]^y \cdot [\text{H}^+]^z$$

Для определения константы скорости k и порядков реакции x , y и z по каждому из реагентов измеряют начальную скорость, которую можно определить по уменьшению концентрации иода в водном растворе за определенное время после начала реакции (15 мин в данной работе). Когда степень превращения реагентов невелика, кривизной кинетической кривой можно пренебречь и считать среднюю скорость в данном временном интервале начальной скоростью реакции w_0 :

$$w_0 = -\frac{d[\text{I}_2]_0}{dt} = k \cdot [\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0^x \cdot [\text{I}_2]_0^y \cdot [\text{H}^+]_0^z,$$

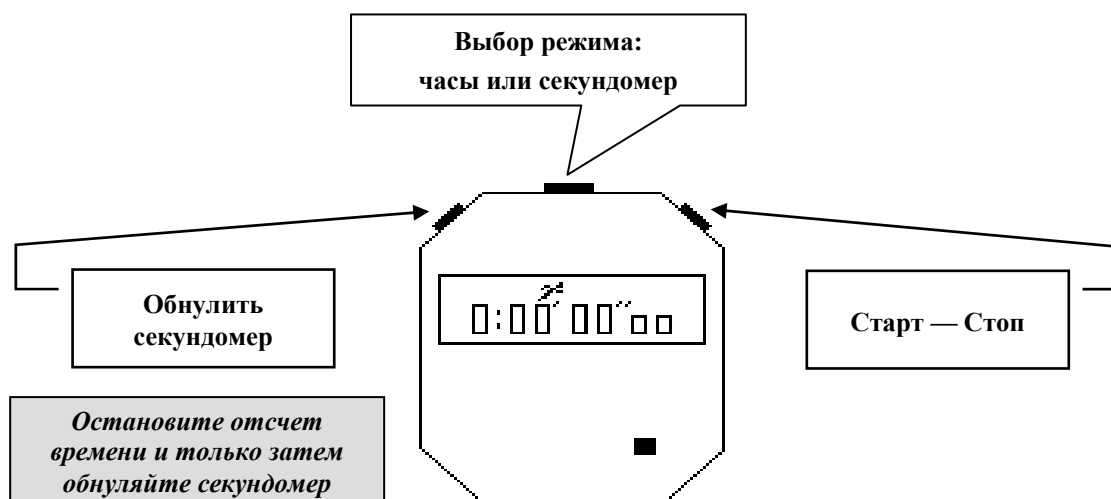
где $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0$, $[\text{I}_2]_0$ и $[\text{H}^+]_0$ – начальные концентрации диметилкетона, иода и ионов водорода.

Чтобы остановить реакцию в нужный момент времени, к реакционной смеси добавляют ацетат натрия. Ацетат-ион мгновенно образует уксусную кислоту, снижая концентрацию ионов H^+ до величины, при которой реакция протекает с ничтожно малой скоростью. Поскольку реакция полностью не останавливается, а лишь замедляется, то реакционную смесь следует титровать как можно быстрее после добавления ацетата натрия.

Избыток не вступившего в реакцию иода определяют титрованием тиосульфатом натрия с крахмалом в качестве индикатора.

Использование секундомера

(потренируйтесь в его использовании до начала измерений)



№ участника

Фамилия

Лист № 1

На этом листе Вы будете записывать некоторые промежуточные результаты, которые потребуются Вам для расчетов константы скорости реакции.

Концентрация исходного раствора иода
(заполнить перед сдачей листа № 3)

Концентрация иода, оставшегося в колбах
A – D через 15 мин после начала реакции
(заполнить перед сдачей листа № 4)

A	B	C	D

Начальные концентрации иода, диметилкетона и HCl в колбах A – D (заполнить перед сдачей листа № 4)

Рассчитайте начальные молярные концентрации иода, диметилкетона и HCl в колбах A–D, условно приняв концентрацию диметилкетона в колбе на 100 мл равной 1 М.

Концентрация	A	B	C	D
C(I ₂)				
C(Диметилкетон)				
C(HCl)				

Концентрация раствора диметилкетона
по результатам титрования (заполнить
перед сдачей листа № 7)

№ участника

Фамилия

*Лист № 2***Общий план работы****A. Стандартизация раствора иода****B. Исследование кинетики реакции между диметилкетонем и иодом****Проведение расчетов порядков реакции****В, Г. Стандартизация щелочи и определение концентрации раствора диметилкетона****Д. Расчет константы скорости реакции иодирования диметилкетона****Е. Теоретические вопросы***Оборудование (каждому участнику)*

Штатив лабораторный с лапками	1 шт.
Колбы плоскодонные на 100 мл с пробками (подписаны A, B, C и D)	4 шт.
Бюретка на 25 мл	2 шт.
Пипетка с делениями на 10 мл	1 шт.
Пипетка с делениями на 5 мл	1 шт.
Устройство для заполнения пипеток	1 шт.
Стакан на 150 мл	1 шт.
Стакан на 50 мл	1 шт.
Стакан или колба на 100 мл	1 шт.
Мерный цилиндр на 25 мл	1 шт.
Промывалка с дистиллированной водой	1 шт.
Секундомер	1 шт.
Мерная колба на 100 мл (с образцом диметилкетона)	1 шт.
Мерная колба на 250 мл (для разбавления диметилкетона)	1 шт.
Воронка стеклянная для заполнения бюреток	1 шт.
Палочка стеклянная	1 шт.
Салфетки бумажные	

Реактивы (общие на 2 участников)

Водный раствор иода в 0.5 М KI
Стандартный 0.1000 М водный раствор HCl
Стандартный 0.02000 М водный раствор Na ₂ S ₂ O ₃
Водный раствор NaOH
Водный раствор 0.2 М NH ₂ OH·HCl
Крахмал (в капельнице)
Метилоранж (в капельнице)

Оборудование и реактивы (на лабораторию)

Весы электронные
Ацетат натрия (CH ₃ COONa·3H ₂ O)
Шпатель

№ участника

Фамилия

*Лист № 3***А. Стандартизация раствора иода**

1. Возьмите пипеткой аликвоту 5.00 мл водного раствора иода и поместите ее в плоскодонную колбу **А** на 100 мл. С помощью цилиндра добавьте в колбу 10 мл дистиллированной воды.
2. Оттитруйте полученный раствор иода стандартным раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски, после чего добавьте 3 капли крахмала и продолжайте титрование до исчезновения синего окрашивания.
3. Запишите начальный, конечный и израсходованный объемы раствора тиосульфата натрия в таблицу.
4. Повторите титрование необходимое число раз.
5. Рассчитайте концентрацию иода в выданном растворе.
6. Запишите в лист № 1 полученное значение концентрации иода.
7. Вымойте колбу **А**.

	Титрование №	
	1	
Объем аликвоты I ₂ (мл)		
Начальное показание бюретки (мл)		
Конечное показание бюретки (мл)		
Израсходованный объем стандартного раствора Na ₂ S ₂ O ₃ (мл)		

Объем раствора титранта для расчета концентрации:

мл

Расчет концентрации иода:

Уравнение реакции:

Мольное отношение I₂ / S₂O₃²⁻ =

Формула для расчета концентрации иода

C(I₂) =

Концентрация иода =

М

Запишите в лист № 1 полученное значение концентрации иода
Сдайте лист № 3 и получите лист № 4

№ участника

Фамилия

Лист № 4 (выдается после сдачи листа 3)**Б. Исследование кинетики реакции между диметилкетонем и иодом в кислой среде**

1. Доведите раствор диметилкетона в мерной колбе на 100 мл до метки дистиллированной водой и перемешайте. **Осторожно! Происходит разогрев смеси.** Необходимо придерживать пробку, периодически вынимая ее, чтобы сбросить давление в колбе.
2. Часть диметилкетона перелейте из колбы в стакан. В плоскодонные колбы (**A**, **B**, **C** и **D**) добавьте пипеткой указанные ниже объемы дистиллированной воды, 0.1000 М соляной кислоты и раствора диметилкетона. После добавления растворов колбы закройте пробками.

Колба	Объем, мл				Для записи времени	
	Вода	HCl	Раствор диметилкетона	Раствор иода		
A	5.00	5.00	5.00	5.00		
B	0	5.00	5.00	10.00		
C	0	5.00	10.00	5.00		
D	0	10.00	5.00	5.00		

3. Добавьте с помощью пипетки 5.00 мл раствора иода в колбу **A**. Включите секундомер в момент начала добавления раствора иода.
4. Закройте колбу пробкой, тщательно перемешайте и оставьте на 15 мин.
5. Тем временем приготовьте раствор ацетата натрия. Для этого взвесьте в стаканчике примерно 5.0 г ацетата натрия. Добавьте с помощью цилиндра 80 мл воды и перемешайте до полного растворения соли.
6. По истечении 15 минут прилейте в реакционную колбу с помощью цилиндра 10 мл раствора ацетата натрия и перемешайте.
7. Оттитруйте избыток иода в реакционной смеси стандартным раствором тиосульфата. Запишите израсходованный объем титранта в таблицу.
8. Для колб **B**, **C** и **D** повторите шаги 2–4 и 6–7, добавляя в реакционный сосуд указанные в таблице количества растворов.

Результаты титрования запишите в таблицу.

	A	B	C	D
Начальное показание бюретки (мл)				
Конечное показание бюретки (мл)				
Объем раствора Na ₂ S ₂ O ₃ (мл)				
Молярная концентрация иода, остающегося через 15 мин после начала реакции				

Запишите концентрацию оставшегося иода для каждой из колб A – D в этой таблице и на листе № 1.

Рассчитайте исходные молярные концентрации HCl, диметилкетона (условно приняв его концентрацию равной 1 М) и иода в колбах A – D и запишите их на листе № 1.

Сдайте лист 4 и получите листы 5, 6 и 7.

№ участника

Фамилия

Лист № 5 (выдается вместе с листами 6 и 7 после сдачи листа 4)**Проведение расчетов**

Рассчитайте начальные скорости исчезновения иода $-\frac{d[I_2]}{dt}$ (в моль·л⁻¹·с⁻¹).

Колба	A	B	C	D
Расчеты				
Начальная скорость				

По начальным скоростям и начальным концентрациям реагентов рассчитайте порядки реакции x , y и z . Запишите значения x , y и z в таблицу.

$$w = -\frac{d[I_2]}{dt} = k \cdot [CH_3COCH_3]^x \cdot [I_2]^y \cdot [H^+]^z$$

Расчет x	Расчет y	Расчет z
$x =$ (округленное до целого)	$y =$ (округленное до целого)	$z =$ (округленное до целого)

Запишите кинетическое уравнение.

Скорость $w =$

№ участника

Фамилия

*Лист № 6***В. Стандартизация щелочи**

1. Заполните вторую бюретку раствором щелочи.
2. Оттитруйте аликвоту 10.00 мл 0.1000 М раствора HCl раствором щелочи в присутствии метилоранжа до перехода окраски индикатора из розовой в желтую.
3. Запишите результаты титрования в таблицу.
4. Повторите титрование необходимое число раз.

Стандартизация щелочи	Титрование №	
	1	
Начальное показание бюретки (мл)		
Конечное показание бюретки (мл)		
Израсходованный объем раствора NaOH (мл)		

Объем раствора титранта, используемый для дальнейших расчетов:
(мл)Вычисление концентрации раствора щелочи:

Уравнение реакции нейтрализации:

Формула для расчета концентрации щелочи:

C(NaOH) =

Расчеты:

Концентрация NaOH =

М

№ участника

Фамилия

*Лист № 7***Г. Определение концентрации раствора диметилкетона**

1. Перенесите аликвоту 4.00 мл раствора диметилкетона в мерную колбу на 250 мл и доведите водой до метки.
2. Возьмите аликвоту 10.00 мл полученного раствора диметилкетона из колбы на 250 мл и перенесите в плоскодонную колбу на 100 мл. Добавьте 10 мл 0.2 М раствора гидрохлорида гидроксиламина, закройте колбу пробкой, перемешайте полученную смесь и оставьте на 5 мин.
3. Оттитруйте смесь раствором щелочи в присутствии метилоранжа до перехода окраски индикатора из розовой в желтую.
4. Запишите результаты титрования в таблицу.
5. Повторите анализ необходимое число раз.
6. Рассчитайте концентрацию диметилкетона в исходном растворе. Запишите полученное значение в лист № 1 для дальнейших вычислений.

	Титрование №	
	1	
Начальное показание бюретки (мл)		
Конечное показание бюретки (мл)		
Израсходованный объем стандартного раствора NaOH (мл)		

Объем раствора титранта, используемый для дальнейших расчетов:
(мл)

Расчет концентрации диметилкетона:

Уравнение реакции между диметилкетонам и гидрохлоридом гидроксиламина:

Уравнение реакции, протекающей при титровании щелочью:

Формула для расчета концентрации диметилкетона:

$C(\text{диметилкетона}) =$

Концентрация диметилкетона =

М

***Запишите концентрацию диметилкетона также в лист № 1.
Сдайте лист № 7, оставив у себя листы №№ 5 и 6, и получите лист № 8***

№ участника

Фамилия

Лист № 8 (выдается после сдачи листа № 7)**Д. Расчет константы скорости реакции иодирования диметилкетона в кислой среде**

Зная молярные концентрации всех участников реакции, для колб **A — D** рассчитайте константу скорости реакции k по выведенному Вами кинетическому уравнению.

Формула для расчета				
Расчет константы				
Колба	A	B	C	D
Константа скорости $k =$				
Размерность				

Среднее значение константы скорости $k =$ _____

Сдайте все имеющиеся у Вас листы и получите листы №№ 9 и 10 с теоретическими вопросами

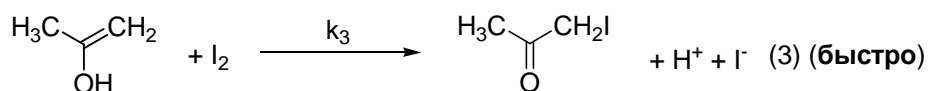
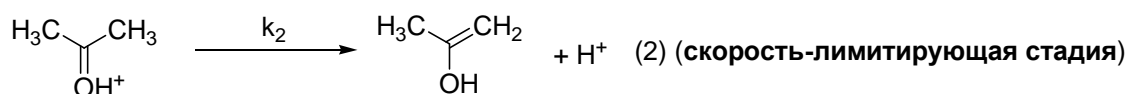
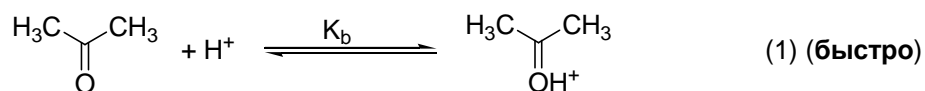
№ участника

Фамилия

**Лист № 9 (выдается вместе с листом № 10
после сдачи всех листов эксперимента)**

Теоретические вопросы

Механизм изученной Вами реакции каталитического иодирования диметилкетона включает следующие стадии:



Скорость всего процесса определяется скоростью образования енола (2).

9-1. Пользуясь вышеприведенной схемой, выведите кинетическое уравнение иодирования диметилкетона.

Вывод (обозначьте диметилкетон как **A**)

Полученное уравнение

$w =$

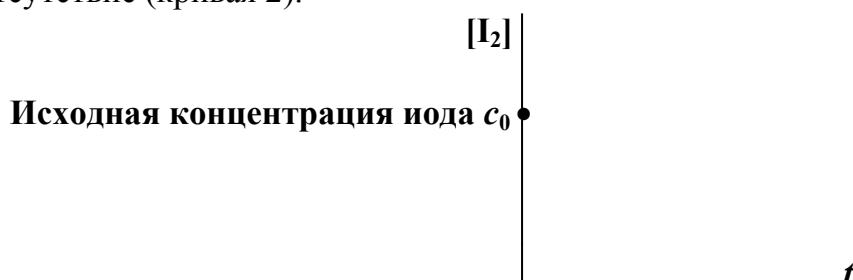
9-2. Запишите условие, при котором выведенное Вами уравнение будет совпадать с кинетическим уравнением $w = k'[A][\text{H}^+]$, которое Вы должны были получить в ходе экспериментальной работы.

№ участника

Фамилия

*Лист № 10***Теоретические вопросы**

10-1. Иодирование диметилкетона можно провести и в отсутствие кислоты. Начальная скорость реакции в таком случае существенно ниже, чем в кислой среде. Изобразите вид кинетической кривой в присутствии кислоты (кривая 1) и в ее отсутствие (кривая 2).



10-2. Сравните константы скоростей бромирования и иодирования диметилкетона Br_2 и I_2 в использованных Вами условиях:

- а) $k_{\text{Br}} < k_{\text{I}}$; б) $k_{\text{Br}} > k_{\text{I}}$; в) $k_{\text{Br}} \cong k_{\text{I}}$; г) $k_{\text{Br}} \gg k_{\text{I}}$

10-3. Одним из способов определения диметилкетона является метод Мессинджера (Messinger), заключающийся в добавлении избытка иода к раствору диметилкетона в щелочной среде с последующим определением непрореагировавшего иода (после подкисления). Запишите уравнение реакции, протекающей при добавлении иода к диметилкетону.

10-4. Является ли метод Мессинджера селективным исключительно для диметилкетона? Да Нет

Напишите реакцию, поясняющую Ваш ответ.

10-5. Приведите продукты реакций:

