

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
СПЕКТРОХИМИЯ
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
(часть II)

Москва
2020

Составитель: А. В. Гребенник
УДК 541.1:535.33(076)
ББК 24.5:24.46я7
Ф505

Физическая химия. Спектрохимия. Лабораторный практикум, ч. II:
Ф505 учебно-методич. пособие /сост. : А. В. Гребенник.
– М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 24 с.

Данное пособие содержит учебный и методический материал физико-химического практикума в лаборатории спектрохимии в части работ, вновь включённых в практикум в настоящее время. Работы выполняются на современном оборудовании, управляемом компьютерной программой с возможностью сохранения и математической обработки массивов экспериментальных данных. Пособие предназначено для студентов всех специальностей, выполняющих лабораторный практикум в лаборатории спектрохимии.

УДК 541.1:535.33(076)
ББК 24.5:24.46я7

РАБОТА №44 *Изучение кинетики химических реакций в растворах по спектрам поглощения*

Цель работы – изучение спектрофотометрического метода непрерывного контроля химической реакции, практика в обработке кинетических данных с целью определения порядка и константы скорости реакции.

Контрольные вопросы

1. Закон светопоглощения Ламберта–Бугера–Беера – формулировка и математическое выражение. Понятия оптической плотности и процента пропускания, связь между ними. Молярный коэффициент погашения, его физический смысл и экспериментальный способ определения.
2. Причины отклонений от закона Беера, графическое выражение закона Беера в терминах оптической плотности.
3. Физическая причина появления окраски прозрачных растворов.
4. Основные понятия химической кинетики: элементарная стадия химического процесса, элементарный акт, молекулярность, реакции простые и сложные.
5. Скорость гомогенной химической реакции при постоянном объеме, выражение скорости реакции через производные концентраций реагентов и продуктов.
6. Основной постулат формальной химической кинетики, константа скорости реакции, частные порядки реакции по реагентам, общий порядок реакции.
7. Кинетические уравнения в дифференциальной форме для односторонних реакций первого, второго, третьего или нулевого порядков.
8. Кинетические уравнения в интегральной форме для односторонних реакций первого, второго, третьего или нулевого порядков. Вычисление скорости реакции и концентраций реагентов или продуктов в заданный момент времени по установленным кинетическим уравнениям.
9. Метод понижения порядка реакции при большом избытке всех реагентов, кроме одного.
10. Интегральный метод подбора уравнения для определения порядка и константы скорости реакции: алгоритм, возможности и ограничения. Особенности метода при спектрофотометрическом контроле химической реакции.

Теоретическое введение

Закономерности протекания химических реакций во времени, скорость и механизм химических реакций рассматривает *химическая кинетика*.

Элементарная стадия химического превращения – химическая реакция, протекающая при непосредственном контакте частиц реагентов с превращением их в частицы продуктов в точном соответствии с её стехиометрическим уравнением. Вся совокупность элементарных стадий, реализующих химическое превращение,

называется *механизмом* химической реакции. *Простые* реакции протекают необратимо по одной элементарной стадии. Механизм *сложных* реакций включает несколько стадий.

Однократный акт взаимодействия частиц, соответствующий элементарной стадии, называется *элементарным актом* химического превращения. Число частиц исходных веществ, взаимодействующих в одном элементарном акте, называется *молекулярностью* элементарной стадии. Возможные варианты молекулярности: 1 (мономолекулярная), 2 (бимолекулярная), 3 (тримолекулярная).

Скорость гомогенной реакции при постоянном объёме обычно определяют по изменению концентрации реагента или продукта за единицу времени опыта. Но изменения концентрации реагентов и продуктов пропорциональны их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Поэтому *истинную скорость* гомогенной реакции v (не зависящую от выбора реагента или продукта) выражают по производной концентрации i -го компонента по времени, делённой на его стехиометрический коэффициент. Так для реакции, записанной в общем виде [1]:

$$aA + bB \rightarrow pP + qQ + \dots$$

$$-\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{s} \cdot \frac{dc_S}{dt} = \frac{1}{q} \cdot \frac{dc_Q}{dt} = v$$

$$v = \pm \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt}$$

Знак «минус» используется при выборе реагентов (т.к. производные их концентраций отрицательны), знак «плюс» – при выборе продуктов. В любом случае истинная скорость реакции $v \geq 0$.

Если записанная выше реакция является простой (однстадийной), то её скорость пропорциональна произведению концентраций исходных веществ, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов в уравнении элементарной стадии (*основной постулат* формальной кинетики):

$$v = \pm \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} = kc_A^a c_B^b$$

Уравнения данного вида, в левой части которых стоит производная концентрации по времени, а в правой части – произведение концентраций исходных веществ называются *кинетическими уравнениями в дифференциальной форме*. Подобные уравнения распространяют на любые односторонние реакции (возможно, не являющиеся простыми), записывая их в виде

$$v = \pm \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} = kc_A^{n_A} c_B^{n_B}$$

В этих уравнениях n_A , n_B – *частный порядок* реакции по реагенту, показатель степени концентрации этого реагента в кинетическом уравнении

скорости реакции. Сумма частных порядков реакции называется общим (полным) порядком реакции $n = \sum n_i$.

Если реакция является простой (элементарной), то её *частные порядки по реагентам равны стехиометрическим коэффициентам реагентов в уравнении элементарной стадии, а общий порядок равен молекулярности.*

Коэффициент пропорциональности k в кинетических уравнениях – константа скорости реакции, численно равная скорости односторонней реакции при единичных концентрациях реагентов (физический смысл). Размерность константы скорости определяется общим порядком реакции n :

$$[k] = \frac{[v]}{[c]^n} = \frac{[c]}{[t] \cdot [c]^n} = \frac{1}{[t] \cdot [c]^{n-1}} = [t]^{-1} \cdot [c]^{1-n}$$

Отсюда для реакции первого порядка $[k] = [t]^{-1}$ (мин⁻¹, с⁻¹), для реакции второго порядка $[k] = [t]^{-1} \cdot [c]^{-1}$, например, см³/(моль·мин) и т.д.

Дифференциальное кинетическое уравнение можно упростить, проводя реакцию при очень большом избытке всех реагентов, кроме одного, например, А (метод выделения частного порядка по Оствальду). При этом концентрации реагентов, взятых в большом избытке, в ходе опыта практически не изменяются и их произведение (а также стехиометрический коэффициент ν_A) можно включить в эффективную константу скорости $k_{\text{э}}$. В этом случае дифференциальное кинетическое уравнение будет иметь вид:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_{\text{э}} c_A^{n_A}$$

Тем самым, мы как бы понижаем общий порядок реакции до значения частного порядка по реагенту А (n_A).

Кинетическое уравнение подобного вида может быть получено и в случае, когда одностороннюю реакцию проводят при стехиометрическом соотношении начальных концентраций реагентов. В этом случае показателем степени при концентрации реагента будет общий порядок реакции n :

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_{\text{э}} c_A^n \quad (1)$$

Если исследуемая реакция является простой, то эффективная константа скорости в (1) будет включать произведение истинной константы скорости на отношение стехиометрических коэффициентов реагентов в некоторых степенях, т.е., если коэффициенты равны 1, она будет совпадать с истинной константой скорости.

На уравнениях вида (1) основаны экспериментальные методы определения порядка и константы скорости реакции. Все методы делят на *интегральные* и *дифференциальные* по используемой форме кинетических уравнений.

Интегральные методы используют *интегральные формы* кинетических уравнений, получаемые интегрированием уравнения (1) для реакций различных

порядков. Пределы интегрирования: в момент начала опыта $t = 0$, $c_A = c_{0,A}$, в текущий момент времени t концентрация равна c_A . Кинетические уравнения для односторонних реакций порядка 1, 2, 3, 0 приведены ниже в табл. 1.

Таблица 1.

Порядок реакции	Кинетическое уравнение в дифференциальной форме	Кинетическое уравнение в интегральной форме
1	$-\frac{dc_A}{dt} = k_3 c_A$	$c_A = c_{0,A} e^{-k_3 t}$ $\ln c_A = \ln c_{0,A} - k_3 t$
2	$-\frac{dc_A}{dt} = k_3 c_A^2$	$c_A = \left(\frac{1}{c_{0,A}} + k_3 t \right)^{-1}$ $\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{0,A}} + k_3 t$
3	$-\frac{dc_A}{dt} = k_3 c_A^3$	$c_A = \sqrt{\left(\frac{1}{c_{0,A}^2} + 2k_3 t \right)^{-1}}$ $\frac{1}{c_A^2} = \frac{1}{c_{0,A}^2} + 2k_3 t$
0	$-\frac{dc_A}{dt} = k_3 c_A^0 = k_3$	$c_A = c_{0,A} - k_3 t$

Экспериментально найденная зависимость концентрации реагента от времени $c_A = f(t)$ графически выражается кинетической кривой.

Один из интегральных методов определения порядка реакции – *метод подбора координат* – заключается в подтверждении предполагаемого порядка реакции. Подтверждением служит графическое представление экспериментальных данных в тех координатах, в которых оно будет иметь вид прямой линии. Согласно уравнениям в табл. 1, этими координатами будут:

$$\begin{array}{ll} \text{при } n = 1 & \ln c_A = f(t); \\ \text{при } n = 2 & \frac{1}{c_A} = f(t); \\ \text{при } n = 3 & \frac{1}{c_A^2} = f(t); \\ \text{при } n = 0 & c_A = f(t). \end{array}$$

Константа скорости k_3 может быть найдена по угловому коэффициенту в уравнении прямой (по тангенсу угла наклона с учетом знака¹).

Очевидным недостатком метода подбора является начальное предположение о порядке реакции (невозможность определить дробный порядок).

¹ По уравнениям в табл. 1 видно, что $k_3 = -\operatorname{tg} \alpha$ при $n = 0$ и при $n = 1$, однако при $n = 2$ $k_3 = \operatorname{tg} \alpha$, а при $n = 3$ $k_3 = 0,5 \cdot \operatorname{tg} \alpha$, где $\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона прямой (угловой коэффициент в уравнении).

Дифференциальный метод Вант-Гоффа для определения порядка реакции использует непосредственно кинетическое уравнение (1) с последующим его логарифмированием:

$$\ln\left(-\frac{dc_A}{dt}\right) = \ln k_3 + n \ln c_A \quad (2)$$

Выражение (2) представляет собой уравнение прямой с угловым коэффициентом, равным порядку реакции n . Сложность данного метода заключается в необходимости предварительного дифференцирования функции $c_A = f(t)$, т.е. кинетической кривой. Её ручное графическое дифференцирование путём построения касательных обычно вносит большую дополнительную погрешность. Для аналитического дифференцирования зависимость $c_A = f(t)$ предварительно аппроксимируют кубическими сплайн-функциями в специальных компьютерных программах.

При любом методе определения порядка реакции можно использовать не только концентрацию реагента, но и любую величину, ей пропорциональную. В последнем случае при $n \neq 1$ найденная эффективная константа скорости k_3 будет включать коэффициент пропорциональности в какой-либо степени.

Кинетику реакций в жидких растворах можно исследовать спектрофотометрическим методом, если хотя бы один участник реакции (реагент или продукт) поглощает излучение в видимой области спектра, т.е. вызывает окраску раствора.

Поглощение излучения в видимой области молекулами вещества обычно сопровождается электронными переходами, одновременно с которыми происходит изменение энергии колебаний атомов или атомных групп. В спектрах поглощения при этом возникают широкие полосы, называемые электронно-колебательными. Длина волны и энергия кванта в максимуме поглощения каждой такой полосы обычно соответствуют электронному переходу. При малых концентрациях поглощающих частиц оптическое поглощение описывается простыми выражениями, называемыми *законами светопоглощения*.

Рассмотрим оптическую кювету с толщиной слоя l , заполненную поглощающей излучение средой, например, исследуемым раствором (рис. 1).

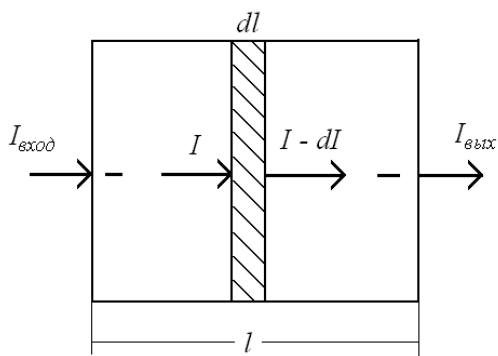


Рис.1. К выводу закона светопоглощения Ламберта-Бугера-Бера

Обозначим интенсивность излучения², входящего в поглощающий слой раствора, символом $I_{\text{вход}}$, а интенсивность излучения на выходе $I_{\text{вых}}$. Очевидно, что $I_{\text{вых}} < I_{\text{вход}}$ в результате поглощения квантов слоем раствора. Вполне очевидно также, что поглощение света средой будет зависеть от толщины поглощающего слоя и концентрации частиц, поглощающих излучение. Для разбавленных растворов обе названные зависимости выражаются формулами прямой пропорциональности:

- 1) каждый тонкий слой постоянной толщины внутри однородной среды поглощает одинаковую долю падающего на него монохроматического светового потока (*закон Ламберта–Бугера*);
- 2) поглощение монохроматического света данным тонким слоем внутри однородной среды пропорционально числу поглощающих частиц в единице объёма, т.е. концентрации (*закона Беера*).

Обе эти зависимости обычно объединяют и называют *законом светопоглощения Ламберта–Бугера–Беера*³. Его математическое выражение основано на утверждении, что относительное ослабление света $\frac{-dI}{I}$ (минус указывает на поглощение света) в тонком слое не зависит от интенсивности падающего света и пропорционально толщине этого слоя dl и концентрации поглощающих частиц c (рис. 1). Это положение достаточно хорошо соблюдается при не слишком больших значениях интенсивности (I) и концентрации (c) и при отсутствии люминесценции.

Для монохроматического пучка света можно записать

$$-\frac{dI}{I} = k_{\text{п}} c dl \quad (3)$$

где коэффициент пропорциональности $k_{\text{п}}$ носит название *коэффициента поглощения*.

После интегрирования уравнения (3) в пределах в левой части от интенсивности входящего светового потока $I_{\text{вход}}$ до интенсивности выходящего потока $I_{\text{вых}}$, а в правой части по толщине слоя от 0 до l

$$\int_{I_{\text{вход}}}^{I_{\text{вых}}} \frac{dI}{I} = -k_{\text{п}} c \int_0^l dl$$

получаем:

$$\ln \frac{I_{\text{вход}}}{I_{\text{вых}}} = k_{\text{п}} c l$$

или

² Интенсивность излучения численно равна энергии, переносимой потоком квантов за единицу времени, размерность Дж/с [2].

³ Закон светопоглощения был установлен экспериментально П. Бугером в 1729 г., математически сформулирован И. Ламбертом в 1760 г. и в отношении концентрации подтвержден А. Беером в 1852 г.

$$I_{\text{вых}} = I_{\text{вход}} \cdot \exp(-k_{\text{п}}cl)$$

Таким образом, при прохождении монохроматического света через поглощающую среду его интенсивность экспоненциально уменьшается в зависимости от толщины поглощающего слоя (l) и концентрации (c).

На практике приходится, однако, учитывать, что ослабление светового потока в кювете происходит как в результате поглощения, так и в результате рассеяния и отражения, особенно при прохождении пучка через границу раздела фаз у стенок кюветы. Поэтому для определения поглощения света именно исследуемой средой (веществом, раствором) применяют так называемую двухлучевую схему с кюветой сравнения (рис. 2).

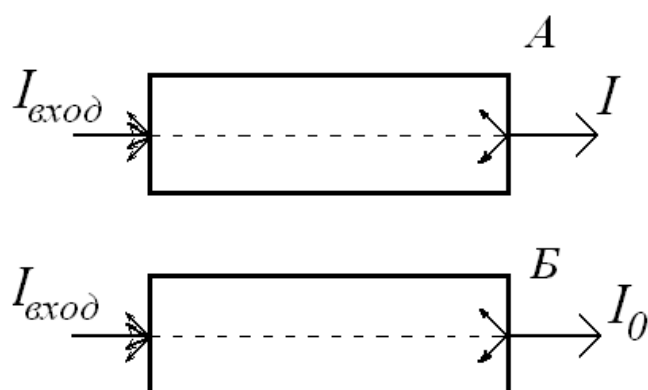


Рис.2. Ослабление светового потока в кювете с поглощающим веществом (А) и в кювете сравнения (Б).

Если пропустить свет через вторую такую же кювету, но заполненную непоглощающей средой (например, прозрачным растворителем в случае исследования раствора), то в ней ослабление светового потока произойдет только из-за рассеяния и отражения от стенок кюветы, А эти явления (рассеяние и отражение от стенок) в рабочей кювете и в кювете сравнения идентичны. Таким образом, для учёта собственной поглощающей способности вещества необходимо сравнивать световой поток I , прошедший через кювету с поглощающим веществом (кювета А на рис. 2), и световой поток I_0 , прошедший через кювету сравнения (Б):

$$\ln \frac{I_0}{I} = k_{\text{п}}cl$$

$$I = I_0 \cdot \exp(-k_{\text{п}}cl)$$

Переходя к десятичным логарифмам и вводя обозначение

$$\lg \frac{I_0}{I} = A$$

получаем:

$$A = \frac{k_{\text{п}}}{2,3} cl = \epsilon cl$$

Величину A называют *оптической абсорбцией*⁴ или *оптической плотностью*⁵, а дробь $\frac{k_{\text{п}}}{2,3}$ – *молярным коэффициентом погашения* и обозначают буквой ε .

Окончательно закон светопоглощения обычно записывают в виде:

$$A = \varepsilon cl \quad (4)$$

На основании уравнения (4) можно дать формулировку объединённого закона светопоглощения Ламберта–Бугера–Беера [7] в терминах оптической плотности: *при данной длине волны оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации поглощающих частиц (c) и толщине поглощающего слоя (l)*. Этот закон выполняется для монохроматического света при небольших концентрациях поглощающих частиц. Наибольшая чувствительность оптической плотности к изменениям концентрации достигается при длине волны максимума поглощения.

В случае соблюдения закона Ламберта–Бугера–Беера молярный коэффициент погашения ε является постоянным для конкретного типа поглощающих частиц в данном растворе при определённой длине волны. Если в растворе присутствует несколько видов поглощающих частиц и для каждого из них выполняется данный закон светопоглощения, то оптическая плотность раствора будет аддитивна относительно выражений правой части уравнения (4) для каждого вида частиц:

$$A = \sum_i \varepsilon_i c_i l = \sum_i A_i \quad (5)$$

Выделение отдельных слагаемых в сумме (5) обычно требует дополнительных затрат времени, поэтому на практике измерения оптической плотности стараются проводить в той области спектра, где поглощает только какой-либо один вид частиц. Для определения подходящей длины волны можно провести запись спектров растворов каждого реагента или продукта отдельно. Затем при выбранной длине волны измерить оптические плотности растворов с известными концентрациями и по уравнению (4) вычислить коэффициент ε :

$$\varepsilon = \frac{A}{cl} \quad (6)$$

После этого можно проводить кинетические опыты при выбранной длине волны и по измеренной оптической плотности вычислять концентрации:

$$c = \frac{A}{\varepsilon l} \quad (7)$$

⁴ От англ. «absorbance» [3].

⁵ Синонимы «оптическая плотность» и «экстинкция» в настоящее время не рекомендуются ИЮПАК (см. [4], [5]). Однако с учетом большого объема учебной, справочной, нормативной и научной информации в терминах оптической плотности, использование последней в отечественной литературе признаётся возможным (см, например [6]).

Зная концентрации реагента или продукта в различные моменты времени, можно применить методы определения порядка реакции, например, метод подбора координат.

На практике, помимо оптической плотности, часто используют процент пропускания излучения образцом ($T, \%$):

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$$

По данным о проценте пропускания несложно вычислить оптическую плотность:

$$A = 2 - \lg T$$

На рис. 3 показаны варианты графического представления законов светопоглощения.

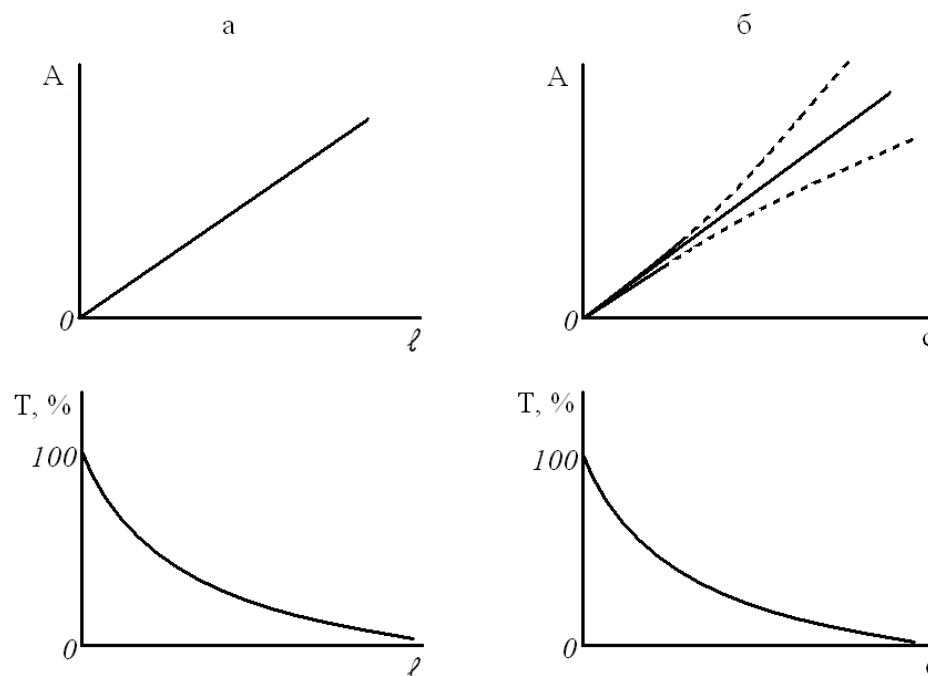


Рис. 3. Графическое представление законов светопоглощения при $\lambda = const$:
 а – закон Ламберта–Бугера ($c = const$); б – закон Беера ($l = const$);
 пунктир – отклонения от закона Беера

Наблюдаемые иногда на практике отклонения от закона Беера (рис. 3б) могут быть вызваны физико-химическими или инструментальными причинами. Физико-химические причины включают в себя все явления, связанные с изменением состояния поглощающих частиц при изменении концентрации, вследствие чего истинная концентрация поглощающих частиц в растворе отличается от исходной концентрации исследуемого вещества (рассчитанной по исходно взятому его количеству). Причиной этого могут быть, например, процессы диссоциации, ассоциации, полимеризации или комплексообразования, протека-

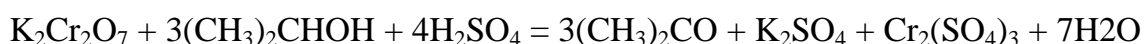
ющие в растворе с участием частиц исследуемого вещества.

Инструментальные причины связаны с особенностями устройства и работы спектрофотометрических приборов и в основном сводятся к двум факторам: недостаточно строгой монохроматичности светового потока и недостаточной точности работы фотоприёмников излучения. Чтобы устранить первую причину, необходимо работать при довольно узких выходных щелях спектрофотометров или использовать излучение лазеров. Вторая причина заставляет проводить измерения в таком диапазоне оптических плотностей, где ошибка наименьшая (сигнал от излучения из кюветы с исследуемым раствором во много раз больше собственного шума фотоприёмника). Обычно считают, что удовлетворительные по точности результаты в смысле выполнения закона светопоглощения можно получать в диапазоне $A = 0,2 - 0,8$. Однако в каждом конкретном случае этот интервал должен быть уточнён на основании эксперимента.

Практическая часть

Работа выполняется на спектрофотометрах СФ-102 или СФ-104, подключенных к компьютеру с программой UVWin. Толщина поглощающего слоя кювет 1 см, можно использовать кюветы из стекла или пластика. Приборы работают по однолучевой схеме, предварительно сканируя и запоминая спектр поглощения среды («нулевого образца») в кювете сравнения. Далее при сканировании спектра поглощения исследуемого образца оптическая плотность нулевого образца автоматически вычитается. В качестве нулевого образца в работе используется дистиллированная вода. Конкретный вариант работы (задание 1 или задание 2) определяется преподавателем.

Задание 1. Кинетика реакции взаимодействия изопропанола с бихроматом калия в кислой среде. Уравнение реакции:



Окраску водного раствора дают два компонента данной системы: бихромат калия (оранжевый) и сульфат хрома (серо-зелёный).

Исходные реактивы и принадлежности

Раствор А: 0,125 М водный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (далее «реагент А»).

Раствор В: 3 М водный раствор изопропанола (далее «реагент В»).

Раствор С: 0,05 М водный раствор сульфата хрома (далее «продукт С»).

Вместо этого раствора можно использовать раствор из прошлых опытов, в котором реакция прошла до конца.

Химический стакан (100 см³), два мерных цилиндра (10 или 20 см³), три оптических кюветы (1 см).

Выполнение работы

Первый этап работы – **запись спектров поглощения** водных растворов сульфата хрома (раствор С) и бихромата калия (раствор А) в видимой области:

1. Подготовленный к работе прибор переведем в режим записи спектров (в программе щелчком мыши активируем окно «Спектральный»).
2. В меню «Измерение» выберем «Установка параметров», в полученной форме в полях вкладки «Измерение» установим требуемые значения: «Измеряемая величина» = «Погл.Б» (соответствует оптической плотности), «Начало» = 700 нм, «Конец» = 400 нм, «Скорость» = «Медленная», «Шаг сканирования» = 1,0 нм, диапазон значений оптической плотности «Макс.» = 2, «Мин.» = 0, «Режим сканирования» = «одиночное». Установив параметры, щелкнем «ОК».
3. В первую (ближайшую к нам) ячейку прибора установим кювету с дистиллированной водой. Щелчком правой кнопки мыши на первой строке в окне «Принадлежности» вызовем контекстное меню и выберем «Установить». Кювета с водой будет установлена напротив линз прибора.
4. В меню «Измерение» выберем «Коррекция базовой линии». В ответ на запрос об установке нулевого образца в рабочую ячейку, щелкнем «ОК» (уже установили в п.3). Прибор сканирует спектр нулевого образца (кюветы с водой) в заданном интервале длин волн и сохраняет его, как базовую линию (при измерениях к ней автоматически будет приведен ноль на шкале оптической плотности). По завершении сканирования перейдем к записи спектров.
5. Налеем растворы сульфата хрома (С) и бихромата калия (А) в две отдельные кюветы и поместим их в ячейки №2 и №3.
6. Правой кнопкой мыши на строке 2 в окне «Принадлежности» вызовем контекстное меню и выберем «Установить». В кюветном отделении прибора напротив линз будет установлена кювета в ячейке №2. После этого щелкнем по зелёной кнопке «Старт» для начала записи спектра.
7. Действия п.6 выполним повторно с раствором в ячейке №3. Спектры растворов сульфата хрома и бихромата калия будут сохранены на разных вкладках в графическом окне программы. Чтобы совместить эти спектры на одном листе, выберем вкладку «Все спектры».
8. Извлечём кюветы с растворами из ячеек №2 и №3 (эти образцы растворов больше не нужны).

Рассмотрев полученные спектры, выделим спектральные области, в которых поглощают бихромат калия и сульфат хрома. Интенсивное поглощение света раствором бихромата наблюдается в широкой области длин волн менее 520 нм. Сульфат хрома даёт чёткую аналитическую полосу поглощения с явно выраженным максимумом. Найдём длину волны этого максимума (580 нм) и убедимся, что при этой длине волны поглощение света раствором бихромата калия пренебрежимо мало. Следовательно, данную длину волны мы можем принять в качестве основной для кинетических измерений.

Перейдем к **кинетическому опыту**, выполняя следующие действия:

1. Переведём прибор в кинетический режим, для чего в программе щелчком мыши активируем окно «Кинетика».
2. В меню «Измерение» выберем «Установка параметров», в полученной форме в полях вкладки «Измерение» установим требуемые значения: «Измеряемая величина» = «Погл.,Б» (соответствует оптической плотности), «Длина волны» = (выбранная нами ранее основная длина волны в нм), «Диапазон значений (оптической плотности):» «Макс.» = 2, «Мин.» = 0, «Единица времени» = «Минута», «Автоматический режим», «Время измерения» = 60. При таких параметрах измерение оптической плотности на указанной длине волны будет происходить автоматически в течение 60 минут, результат будет показан на графике в зависимости от времени.
3. В первую (ближайшую к нам) ячейку прибора установим кювету с дистиллированной водой. Щелчком правой кнопки мыши на первой строке в окне «Принадлежности» вызовем контекстное меню и выберем «Установить». Кювета с водой будет установлена напротив линз прибора.
4. В меню «Измерение» выберем «Коррекция нуля». В ответ на запрос об установке нулевого образца в рабочую ячейку, щелкнем «ОК». Произойдёт однократное измерение оптической плотности кюветы с водой, этот результат будет сохранен в качестве нуля для последующих измерений.
5. В отдельных мерных цилиндрах приготовим 5 см^3 раствора А и $7,5\text{ см}^3$ раствора В. Эти растворы мы будем сливать в чистом химическом стакане для старта реакции. Приготовим также чистую кювету для реагирующей смеси.
6. Правой кнопкой мыши на строке 2 в окне «Принадлежности» вызовем контекстное меню и выберем «Установить». В кюветном отделении прибора напротив линз будет установлена пустая ячейка №2, в которую мы поставим кювету после старта реакции.
7. Образцы растворов А и В сольём в химическом стакане, слегка перемешаем и в тот же момент на экране дисплея щёлкнем зелёную кнопку «Старт». Начнется отсчёт времени опыта.
8. Осторожно нальём реагирующую смесь в кювету (не доливая до края 5-7 мм) и без суеты установим её в прибор прозрачными окнами в сторону линз. Если первая измеренная точка кинетической кривой будет записана до установки кюветы, то её следует удалить перед обработкой полученных данных.
9. Наблюдаем за изменениями оптической плотности на графике в течение 40-50 минут до тех пор, пока не установится практически постоянное её значение.
10. Если необходимо завершить опыт до истечения заданного интервала времени, следует щелкнуть по красной экранной кнопке «Стоп», на

вопрос «СОХРАНИТЬ РЕЗУЛЬТАТЫ СКАНИРОВАНИЯ?» ответить «ДА».

11. После завершения кинетического опыта полученные данные можно вывести во внешний файл, используя меню «Экспорт». Далее обработку данных можно продолжить в какой-либо другой программе.

Следующим этапом работы будет обработка полученных данных с целью определения порядка реакции и расчёта эффективной константы скорости. Эту задачу можно решать двумя способами: 1) по оптической плотности раствора, пропорциональной концентрации продукта (сульфата хрома), 2) по концентрации исходного вещества (бихромата калия), вычисленной по данным о концентрации продукта.

Обработка данных

Как известно, для определения порядка реакции можно использовать не только концентрацию реагента, но и любую величину, пропорциональную его концентрации, например, оптическую плотность раствора. Предполагая выполнение закона Бееера, будем считать оптическую плотность раствора пропорциональной концентрации сульфата хрома⁶, т.е. продукта реакции. При избытке изопропанола и серной кислоты реакция идет практически до конца. Следовательно, конечная концентрация раствора сульфата хрома ($c_{\infty,C}$) равна начальной концентрации $K_2Cr_2O_7$ ($c_{0,A}$) в общем объеме раствора (по стехиометрии уравнения реакции):

$$c_{\infty,C} = c_{0,A}$$

В каждый момент времени опыта текущая концентрация сульфата хрома может быть найдена по убыли концентрации $K_2Cr_2O_7$ (превращение 1:1, начальная концентрация $c_{0,C} = 0$):

$$c_C = c_{0,A} - c_A$$

Выразив отсюда текущую концентрацию бихромата калия c_A , предполагая справедливость закона Бееера, можем записать:

$$c_A = c_{0,A} - c_C = c_{\infty,C} - c_C = \frac{A_{\infty}}{\epsilon l} - \frac{A}{\epsilon l} = \frac{1}{\epsilon l} (A_{\infty} - A)$$

Следовательно, разность оптических плотностей ($A_{\infty} - A$) пропорциональна текущей концентрации бихромата калия (c_A):

$$A_{\infty} - A = \epsilon l \cdot c_A$$

Поэтому данную разность мы можем использовать в методах определения порядка реакции вместо концентрации бихромата калия c_A (способ 1). Можно также вычислить все текущие значения c_A по формуле

⁶ Точнее, оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации гидратированного иона Cr^{3+} , а последняя равна удвоенной концентрации сильного электролита $Cr_2(SO_4)_3$.

$$c_A = \frac{A_\infty - A}{\varepsilon l}$$

предварительно найдя коэффициент пропорциональности εl по оптической плотности и концентрации раствора В или раствора, полученного по окончании опыта:

$$\varepsilon l = \frac{A_\infty}{c_{\infty, C}}$$

Далее можно использовать значения c_A для определения порядка и константы скорости реакции (способ 2).

Ниже в табл. 2 перечислены координаты графика функции, который нужно построить для определения порядка реакции методом подбора координат в зависимости от предполагаемого порядка реакции n ($\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона прямой). Способ расчета определяется преподавателем. Порядок считается подтвержденным, если зависимость в соответствующих координатах выражается прямой линией. Если обработка данных выполняется на компьютере, константа скорости вычисляется по угловому коэффициенту аппроксимирующей прямой.

Таблица 2. Варианты обработки данных методом подбора координат

Порядок реакции	Способ 1	Способ 2	Эффективная константа скорости
1	$\ln(A_\infty - A) = f(t)$ или $\ln \frac{A_\infty - A}{A_\infty} = f(t)$	$\ln c_A = f(t)$ или $\ln \frac{c_A}{c_{0,A}} = f(t)$	$k_3 = -\operatorname{tg} \alpha$
2	$\frac{1}{A_\infty - A} = f(t)$ или $\frac{A}{A(A_\infty - A)} = f(t)$	$\frac{1}{c_A} = f(t)$ или $\frac{c_{0,A} - c_A}{c_A c_{0,A}} = f(t)$	$k_3 = \operatorname{tg} \alpha$
0	$A_\infty - A = f(t)$	$c_A = f(t)$	$k_3 = -\operatorname{tg} \alpha$

При ручной обработке данных рекомендуется подготовить следующую таблицу (предполагаемый порядок реакции 1):

Способ 1 $A_\infty = \underline{\hspace{2cm}}$

t, мин	A	$A_\infty - A$	$\ln(A_\infty - A)$

Способ 2 $A_\infty = \underline{\hspace{2cm}}$ $\varepsilon l = \underline{\hspace{2cm}}$

t, мин	A	$A_\infty - A$	c_A	$\ln c_A$

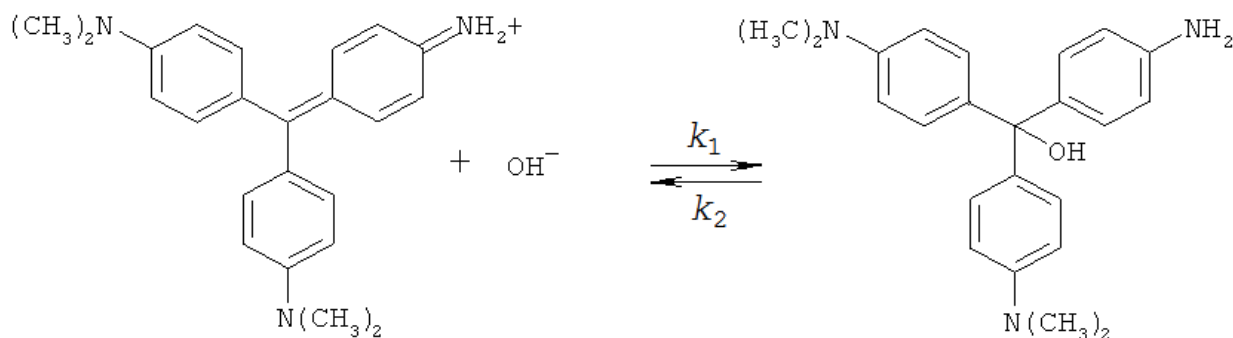
Задание 2. Кинетика взаимодействия метилового фиолетового с избытком щёлочи в водном растворе. Определение констант скорости и константы равновесия двусторонней реакции.

Метилловый фиолетовый (метилвиолет) – общее название группы веществ органических красителей – метильных производных фуксина. Они представляют собой окрашенные кристаллы хлоридов органических катионов, хорошо растворимые в воде. В разбавленных растворах эти вещества полностью диссоциируют на ионы. Варианты данных соединений различаются числом метильных групп в катионе, наиболее известные из них – метилловый фиолетовый 6В, метилловый фиолетовый 2В и метилловый фиолетовый 10В или кристаллический фиолетовый⁷ (рис.4):



Рис.4. Структурные формулы трёх вариантов молекул метилового фиолетового

Органические катионы в водном растворе поглощают кванты в видимой области спектра, поэтому водные растворы этих веществ окрашены. Реакция катиона с избытком щёлочи приводит к образованию бесцветного лейкооснования:



Эта реакция является двусторонней, на что указывает неполное обесцвечивание раствора при её завершении⁸. Реакция протекает медленно, за её ходом можно наблюдать по изменению оптической плотности раствора. Завершению реакции (установлению равновесия) соответствует достижение постоянного значения оптической плотности.

⁷ В качестве химреактива отечественными поставщиками чаще всего предлагается метилловый фиолетовый с формулой [C₂₄H₂₈N₃]Cl (т.е. вариант 2В).

⁸ Исследование кинетики данной реакции см., например, в [9].

Исходные реактивы и принадлежности

Раствор А: $1,5 \cdot 10^{-5}$ М водный раствор метилового фиолетового.

Раствор В: 0,02 М водный раствор NaOH.

Химический стакан (50 или 100 см³), два мерных цилиндра (10 или 20 см³), три оптических кюветы (1 см).

Выполнение работы

Первый этап – запись спектра поглощения водного раствора метилового фиолетового (раствор А) в видимой области:

1. Подготовленный к работе прибор переведём в режим записи спектров (в программе щелчком мыши активируем окно «Спектральный»).
2. В меню «Измерение» выберем «Установка параметров», в полученной форме в полях вкладки «Измерение» установим требуемые значения: «Измеряемая величина» = «Погл.Б» (соответствует оптической плотности), «Начало» = 700 нм, «Конец» = 400 нм, «Скорость» = «Медленная», «Шаг сканирования» = 1,0 нм, диапазон значений оптической плотности «Макс.» = 2,5; «Мин.» = 0, «Режим сканирования» = «одиночное». Установив параметры, щелкнем «ОК».
3. В первую (ближайшую к нам) ячейку прибора установим кювету с дистиллированной водой. Щелчком правой кнопки мыши на первой строке в окне «Принадлежности» вызовем контекстное меню и выберем «Установить». Кювета с водой будет установлена напротив линз прибора.
4. В меню «Измерение» выберем «Коррекция базовой линии». В ответ на запрос об установке нулевого образца в рабочую ячейку, щелкнем «ОК» (уже установили в п.3). Прибор сканирует спектр нулевого образца (кюветы с водой) в заданном интервале длин волн и сохраняет его, как базовую линию (при измерениях к ней автоматически будет приведен ноль на шкале оптической плотности). По завершении сканирования перейдём к записи спектра.
5. Нальём раствор метилового фиолетового (А) в оптическую кювету и поместим её в ячейку №2.
6. Щелчком правой кнопкой мыши на строке 2 в окне «Принадлежности» вызовем контекстное меню и выберем «Установить». В кюветном отделении прибора напротив линз будет установлена кювета в ячейке №2. После этого щелкнем по зелёной экранной кнопке «Старт» для начала записи спектра.
7. Извлечём кювету с раствором из ячейки №2. Этот образец раствора нам больше не нужен, его можно вылить в сливной стакан и промыть кювету.

Рассмотрев полученный спектр, найдём длину волны максимума оптической плотности и запишем её. Данную длину волны мы используем далее как основную для кинетических измерений.

Перейдём к **кинетическому опыту**, выполняя следующие действия:

1. Переведём прибор в кинетический режим, для чего в программе щелчком мыши активируем окно «Кинетика».
2. В меню «Измерение» выберем «Установка параметров», в полученной форме в полях вкладки «Измерение» установим требуемые значения: «Измеряемая величина» = «Погл.,Б» (соответствует оптической плотности), «Длина волны» = (выбранная нами ранее основная длина волны в нм), «Диапазон значений (оптической плотности):» «Макс.» = 2, «Мин.» = 0, «Единица времени» = «Минута», «Автоматический режим», «Время измерения» = 90. При таких параметрах измерение оптической плотности на указанной длине волны будет происходить автоматически в течение указанного времени (90 минут), результат будет показан на графике в зависимости от времени.
3. В первую (ближайшую к нам) ячейку прибора установим кювету с дистиллированной водой. Щелчком правой кнопки мыши на первой строке в окне «Принадлежности» вызовем контекстное меню и выберем «Установить». Кювета с водой будет установлена напротив линз прибора.
4. В меню «Измерение» выберем «Коррекция нуля». В ответ на запрос об установке нулевого образца в рабочую ячейку, щелкнем «ОК». Произойдёт однократное измерение оптической плотности кюветы с водой, этот результат будет сохранен в качестве нуля для последующих измерений.
5. В отдельных мерных цилиндрах приготовим указанные преподавателем объемы растворов А и В (например, 10 см³ раствора А и 5 см³ раствора В)⁹. Эти растворы мы будем сливать в чистом химическом стакане для старта реакции. Приготовим также чистую кювету для реагирующей смеси.
6. Правой кнопкой мыши на строке 2 в окне «Принадлежности» вызовем контекстное меню и выберем «Установить». В кюветном отделении прибора напротив линз будет установлена пустая ячейка №2, в которую мы поставим кювету после старта реакции.
7. Образцы растворов А и В сольём в чистом химическом стакане, хорошо перемешаем и в тот же момент на экране дисплея щёлкнем зелёную кнопку «Старт». Начнётся отсчёт времени опыта.
8. Осторожно нальём реагирующую смесь в кювету (не доливая до края 5-7 мм) и без суеты установим её в прибор прозрачными окнами в сторону линз. Если первая измеренная точка кинетической кривой будет записана до установки кюветы, то её следует удалить перед обработкой массива полученных данных.

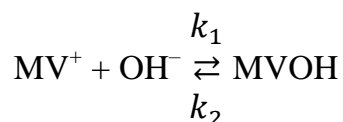
⁹ Соотношение объемов растворов А и В лучше выбирать в интервале от 2,5:1 до 1:1, с его увеличением растёт начальная оптическая плотность и уменьшается концентрация щелочи.

9. Наблюдаем за изменениями оптической плотности на графике в течение выбранного времени до тех пор, пока не установится практически постоянное её значение (не изменяющееся в течение 2-3 мин).
10. Если необходимо завершить опыт до истечения заданного интервала времени, следует щелкнуть мышью по красной экранной кнопке «Стоп», на вопрос «СОХРАНИТЬ РЕЗУЛЬТАТЫ СКАНИРОВАНИЯ?» ответить «ДА». Если запрошенное время опыта оказалось недостаточным, кювету с раствором можно оставить в приборе и наблюдать за изменением оптической плотности на экране компьютера (щёлкавая по кнопке «Старт»).
11. После завершения кинетического опыта полученные данные можно вывести во внешний файл, используя меню «Экспорт». Далее обработку данных можно продолжить в какой-либо другой программе.

Следующим этапом работы будет обработка полученных данных с целью подтверждения порядка реакции, расчёта констант скорости стадий и константы равновесия. Эту задачу можно решать двумя способами: 1) по оптической плотности раствора, пропорциональной концентрации исходного вещества – катиона метилового фиолетового, 2) по концентрации исходного вещества (метилового фиолетового), вычисленной по закону Бера.

Обработка данных

Уравнение исследуемой реакции в сокращенной форме имеет вид:



где MV^+ – катион метилвиолета (вызывает окраску раствора), MVOH – бесцветный продукт реакции.

По принципу независимости протекания элементарных стадий можно составить дифференциальное кинетическое уравнение для скорости изменения концентрации MV^+ :

$$-\frac{dc_{\text{MV}^+}}{dt} = k_1 c_{\text{MV}^+}^a \cdot c_{\text{OH}^-}^b - k_2 c_{\text{MVOH}}^q \quad (8)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакций, c_{MV^+} , c_{OH^-} – концентрации реагентов (ионов), c_{MVOH} – концентрация продукта, a , b – частные порядки прямой реакции, q – порядок обратной реакции.

При большом избытке щёлочи концентрацию ионов OH^- будем считать постоянной. Приняв это допущение, запишем эффективную константу скорости прямой реакции

$$k_{1э} = k_1 c_{\text{OH}^-}^b$$

На данном этапе предположим порядки реакций a и q равными единице. Тогда записанное выше дифференциальное кинетическое уравнение (8) примет вид

$$-\frac{dc_{MV^+}}{dt} = k_{13}c_{MV^+} - k_2c_{MVOH} \quad (9)$$

Сопоставим концентрации c_{MV^+} и c_{MVOH} в момент начала опыта ($t = 0$), в ходе опыта ($t > 0$) и в равновесии ($t \rightarrow \infty$):

Время	c_{MV^+}	c_{MVOH}
$t = 0$	c_0	0
$t > 0$	$c_0 - x$	x
$t \rightarrow \infty$	$c_\infty = c_0 - x_\infty$	x_∞

Подставив выражения для концентраций в дифференциальное уравнение (9), можем получить его решение (интегральная форма кинетического уравнения):

$$\ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = (k_{13} + k_2) t \quad (10)$$

Преобразуем это уравнение (10), выразив x_∞ и $x_\infty - x$ через оптическую плотность раствора (предполагая справедливость закона Бера):

$$x_\infty = c_0 - c_\infty = \frac{A_0}{\varepsilon l} - \frac{A_\infty}{\varepsilon l} = \frac{A_0 - A_\infty}{\varepsilon l}$$

$$x = c_0 - c_{MV^+}$$

$$x_\infty - x = c_0 - c_\infty - (c_0 - c_{MV^+}) = c_{MV^+} - c_\infty = \frac{A}{\varepsilon l} - \frac{A_\infty}{\varepsilon l} = \frac{A - A_\infty}{\varepsilon l}$$

После подстановки выражений для x_∞ и $x_\infty - x$ в уравнение (10) и сокращения εl кинетическое уравнение будет иметь вид:

$$\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A - A_\infty} = (k_{13} + k_2) t \quad (11)$$

На графике в координатах $\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A - A_\infty} = f(t)$ ему соответствует прямая, выходящая из начала координат, с угловым коэффициентом (тангенсом угла наклона), равным $(k_{13} + k_2)$.

Рассмотрим пошаговый алгоритм обработки данных после вывода их в файл.

1. Определим и запишем равновесное значение оптической плотности, установившееся при завершении реакции: $A_\infty = \underline{\hspace{2cm}}$.
2. В электронной таблице полученных данных удалим начальную точку (строку со значениями t , A) с отрицательной оптической плотностью, записанную до установки кюветы в прибор (или все подобные точки, если их несколько).
3. По первым двум точкам кинетической кривой (t_1, A_1) , (t_2, A_2) методом линейной экстраполяции определим оптическую плотность A_0 в момент

начала опыта: $A_0 = A_1 + \frac{A_1 - A_2}{t_2 - t_1} \cdot t_1$. Добавим пару значений $(0, A_0)$ в новую первую строку электронной таблицы данных.

4. В конце таблицы данных кинетической кривой удалим все пары значений (t_i, A_i) с оптической плотностью $A_i \leq A_\infty$ (иначе невозможен расчёт в п.5).
5. Рассчитаем значения $\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A - A_\infty}$ по всем значениям оптической плотности в таблице данных (в электронной таблице добавим новый столбец).
6. Построим графики зависимости $A = f(t)$ и $\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A - A_\infty} = f(t)$.
7. На графике $\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A - A_\infty} = f(t)$ добавим аппроксимирующую прямую («линию тренда») в том интервале времени от начала опыта, где она даёт адекватное описание¹⁰. В параметрах линии тренда укажем её прохождение через точку $(0,0)$, выведем на экран её уравнение. Если данная прямая будет адекватно описывать основную часть полученного массива, то этим будет подтверждён первый порядок прямой и обратной реакций¹¹.
8. По угловому коэффициенту в уравнении полученной прямой в соответствии с (11) найдём и запишем сумму констант скорости прямой и обратной реакций: $k_{1э} + k_2 = \text{_____}$, мин⁻¹.
9. Вычислим кажущуюся константу равновесия (зависит от $c_{\text{ОН}^-}$):

$$K'_c = \frac{k_{1э}}{k_2} = \frac{c_{\infty}(\text{MVOH})}{c_{\infty}(\text{MV}^+)} = \frac{A_0 - A_\infty}{A_\infty}$$

10. Зная сумму констант скорости (п.8) и их отношение (п.9), найдём каждую из констант скорости (в мин⁻¹): $k_{1э} = \text{_____}$, $k_2 = \text{_____}$.
11. Вычислим концентрацию $c_{\text{ОН}^-}$ с учётом разбавления раствора:

$$c_{\text{ОН}^-} = 0,02 \cdot \frac{V_B}{V_A + V_B}$$

12. Предполагая частный порядок прямой реакции по концентрации ОН^- $b = 1$, найдём константу скорости прямой реакции второго порядка

$$k_1 = \frac{k_{1э}}{c_{\text{ОН}^-}}$$

13. Рассчитаем константу равновесия исследуемой реакции:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2}$$

¹⁰ Отклонения от прямой наблюдаются в завершающей части опыта, когда разность $A - A_\infty$ становится существенно меньше A_∞ и увеличивается влияние погрешности измерений.

¹¹ При избытке ОН^- прямая реакция называется реакцией псевдопервого порядка.

Таблица, составляемая при желании ручной обработки данных (из большого массива можно выбрать 15-20 точек с увеличенным шагом по времени):

$$A_0 = \underline{\hspace{2cm}} \quad A_\infty = \underline{\hspace{2cm}}$$

$t, \text{ мин}$	A	$A - A_\infty$	$\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A - A_\infty}$

Возможен второй вариант обработки данных (по специальному указанию преподавателя), при котором все действия проводят не с оптической плотностью, а с концентрацией метилвиолета. Для этого вычисляют начальную концентрацию метилвиолета с учётом разбавления раствора:

$$c_{0(\text{MV}^+)} = (1,5 \cdot 10^{-5}) \cdot \frac{V_A}{V_A + V_B}$$

Затем после выполнения пп. 1–3 алгоритма, приведённого выше, вычисляют коэффициент пропорциональности εl между оптической плотностью и концентрацией:

$$\varepsilon l = \frac{A_0}{c_{0(\text{MV}^+)}}$$

Далее по таблице данных оптической плотности делают расчёт всех текущих значений концентрации и их изменений ($x, x_\infty - x$). Все дальнейшие действия проводят только с концентрациями. При аккуратном выполнении расчётов результаты, полученные по первому и второму способам, будут идентичны.

Дополнительное задание

При наличии значений эффективной константы скорости $k_{1Э}$ из нескольких кинетических опытов с различными начальными концентрациями щёлочи можно определить частный порядок прямой реакции b по концентрации ионов OH^- . Для этого преобразуем уравнение

$$k_{1Э} = k_1 c_{\text{OH}^-}^b$$

к логарифмическому виду:

$$\ln k_{1Э} = \ln k_1 + b \cdot \ln c_{\text{OH}^-}$$

Построив график зависимости $\ln k_{1Э} = f(\ln c_{\text{OH}^-})$, добавим аппроксимирующую прямую («линию тренда»). Угловым коэффициентом в уравнении этой прямой равен порядку реакции b .

Если имеются данные о константе скорости $k_{1Э}$ всего лишь двух опытов, то частный порядок реакции b можно оценить и без построения графика:

$$b = \frac{\ln \frac{(k_{1Э})'}{(k_{1Э})''}}{\ln \frac{(c_{OH^-})'}{(c_{OH^-})''}}$$

Понятно, что подобная оценка порядка реакции требует подтверждения по данным дополнительных опытов.

Оформление работы следует завершить небольшим, но содержательным выводом, в котором в нескольких фразах указать:

- цель и задачи эксперимента, метод исследования, объект исследования;
- основные результаты работы и собственную их оценку;
- собственные выводы о том, чем выполненная работа дополнила ваши представления в данной предметной области.

ЛИТЕРАТУРА

1. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05156> или <https://doi.org/10.1351/goldbook.R05156>. Обращение 29.01.2020.
2. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05046> или <https://doi.org/10.1351/goldbook.R05046>. Обращение 04.02.2020.
3. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/A00028> или <https://doi.org/10.1351/goldbook.A00028>. Обращение 04.02.2020.
4. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/O04306> или <https://doi.org/10.1351/goldbook.O04306>. Обращение 04.02.2020.
5. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/E02293> или <https://doi.org/10.1351/goldbook.E02293>. Обращение 04.02.2020.
6. ГОСТ 8.588-2006, ГОСТ Р 8.830-2013 (переиздание 2019 г.)
7. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/B00626> или <https://doi.org/10.1351/goldbook.B00626>. Обращение 04.02.2020.
8. Физическая химия. Спектрохимия. Лабораторный практикум. Учебно-методич. пособие /сост.: А. В. Гребенник, А. Ю. Крюков. –М.:РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 80 с.
9. Zhongyu Du, Shiyao Mao, Zhiyun Chen, Weiguo Shen. Kinetics of the reaction of crystal violet with hydroxide ion in the critical solution of 2-butoxyethanol + water/J. Phys. Chem. A 2013, 117, 283–290.