

Определяне на порядъка на химична реакция чрез интегралната форма на кинетичния закон

Кристиян Гиргинов, Теменужка Хараланова

Determination of the order of chemical reaction by the integrated form of the kinetic laws: Presented a procedure for the determination of some kinetic parameters (the order of reaction, the rate constant, the half-life time) of some irreversible reactions running in a simple mechanism. The determination of these essential characteristics is based on the comparison of experimental data with the known integral form of the kinetic laws. Procedure presented only methodological character.

Key words: integrated kinetic laws, order, rate constant, half-life time

ВЪВЕДЕНИЕ

Химичната кинетика изучава скоростта на химичните реакции и факторите, от които тя зависи. Известно е, че химичните реакции могат да бъдат кинетично класифицирани чрез тяхната молекулност и порядък. Молекулността (моно, би, тримолекулни) се определя в зависимост от броя молекули, които участват в елементарния химичен акт. Тримолекулните реакции са много редки, а с по-висока молекулност не се срещат. Порядъкът е едно формално описание на зависимостта на скоростта на химичната реакция от концентрацията на реагиращите вещества. Понятията молекулност и порядък понякога съвпадат при реакции протичащи по прост механизъм. Основна задача на формалната кинетика е да изведе кинетични закони за реакциите от различен порядък. Кинетичните закони описват как намалява концентрацията (C) на изходните вещества, респективно как нараства количеството на прореагиралото вещество (X) с времето (t). Нарича се формална кинетика, защото по една и съща математична процедура се получават кинетичните $C(t)$ и $X(t)$ закони за различни типове реакции.

Представената процедура има за цел да представи алгоритъма за определяне на някои основни кинетични характеристики (порядък, скоростна константа, период на полуразпадане) на една необратима химична реакция. Задачата се свежда до обработка на експерименталните данни за промяната на концентрацията на изходните вещества (или на продуктите) с времето на протичане на процеса, при дадени условия.

Представеният подход се основава на известните кинетични зависимости, има само методичен характер и цели да подпомогне студентите при изучаването на основните кинетични характеристики свързани със скоростта на дадена химична реакция.

КИНЕТИЧНИ ЗАКОНИ ВЪВ ФОРМАЛНАТА КИНЕТИКА

Във формалната кинетика се извеждат кинетични закони за реакциите от различен порядък.

Реакции от нулев порядък ($a = 0$) Обикновено това са реакции, които протичат на граничната повърхност на две фази, едната от които е твърда. При насищане на фазовата граница, практически скоростта на химичната реакция не се влияе от концентрацията в обема на фазата. Вижда се, че кинетичният закон: $C = -kt + C_0$ е линейна функция в координати $C(t)$, където с C_0 е означена началната концентрация на реагента.

Реакции от първи порядък ($a = 1$) Това обикновено са мономолекулни реакции от типа ($A \rightarrow$ продукти). Такива са реакциите на разлагане ($N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2O_2$), на изомеризация (пентан \rightarrow изо-пентан), радиоактивно разпадане (${}_{88}Ra^{226} \rightarrow {}_{86}Ru^{222} + {}_2He^4$) и др.

- Кинетичният закон по отношение на изчерпването на изходното вещество е $\ln C = -kt + \ln C_0$, т.е. зависимостта $\ln C(t)$ е линейна.

- Ако се проследява обаче количеството прореагирало вещество (X), то кинетичният закон се представя във вида $\ln\left(\frac{C_0 - X}{C_0}\right) = -kt$.

Реакции от втори порядък ($a = 2$) Тези реакции са най-често бимолекулни - реакции от типа ($A + B \rightarrow$ продукти) - например $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$.

- В случая когато изходните вещества (A и B) са внесени в стехиометрични съотношения ($C_{A,0} = C_{B,0} = C_0$), кинетичният закон се представя във вида: $\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}$

т.е. е линейна функция в координати $1/C(t)$. Началната концентрация на реагентите е означена с C_0 .

- И при тези реакции кинетиката може да се описва чрез концентрацията (X) на вече прореагиралото вещество, вместо с изменението на концентрация (C) на изходните вещества. Могат да се разграничат два случая:

1. *Реагентите са внесени с еднакви начални концентрации* ($C_{A,0} = C_{B,0} = C_0$).

Кинетичният $X(t)$ -закон е $\frac{X}{C_0(C_0 - X)} = kt$.

2. *Реагентите са внесени с различни начални концентрации* ($C_{A,0} \neq C_{B,0}$). В

този случай кинетичният закон е: $\frac{1}{(C_{A,0} - C_{B,0})} \ln \frac{C_{B,0}(C_{A,0} - X)}{C_{A,0}(C_{B,0} - X)} = kt$.

Реакции от трети порядък ($a = 3$) Това са реакции от типа: ($A + A + A \rightarrow$ продукти), ($2A + B \rightarrow$ продукти), ($A + B + C \rightarrow$ продукти). Кинетичните закони имат сравнително по-проста форма за някои частни случаи ($A + A + A \rightarrow$ продукти) или когато трите реагента (при $A + B + C \rightarrow$ продукти) са взети с еднакви начални концентрации, т.е. ($C_{A,0} = C_{B,0} = C_{C,0} = C_0$). За кинетичния $C(t)$ -закон се получава

израза: $\frac{1}{2C^2} = kt + \frac{1}{2C_0^2}$, т.е. линейна зависимост в координати $1/2C^2(t)$.

Кинетичният закон може да се представи и чрез концентрацията (X) на вече прореагиралото вещество: $\frac{1}{2} \left[\frac{1}{(C_0 - X)^2} - \frac{1}{C_0^2} \right] = kt$.

В случаите когато първоначалните концентрации (на A , B и C) са различни, или стехиометричните уравнения имат друг вид ($2A + B \rightarrow$ продукти или $A + 2B \rightarrow$ продукти) се извеждат други по-сложни кинетични $X(t)$ -зависимости. По принцип такъв тип реакции се срещат рядко, защото механизмът на тяхното протичане не отговаря на стехиометричното уравнение. Когато една химична реакция има механизъм, който отговаря на нейното стехиометрично уравнение тя се означава като проста и обикновено протича в един етап.

Реакции от дробен порядък Съществуват и редица реакции, за които порядъкът не е цяло число, а дробно.

ПОСЛЕДОВАТЕЛНОСТ НА ИЗЧИСЛЕНИЯТА

1. Получените експериментални данни за зависимостта на изходната концентрация (C) или на броя молове прореагирало вещество (X) в зависимост от времето (t) се представят последователно в различни координати, съответстващи на уравненията за различен порядък ($a = 0, 1, 2, 3$).

2. Графиките на линейните функции са лесни за разпознаване, което означава че порядъка на реакцията може да бъде точно определен.

3. От графично представените данни чрез наклона на линейните зависимости се определя скоростната константа (k), а от отреза от ординатната ос евентуално началната концентрация (C_0).

4. Чрез получените стойности на скоростната константа (k) може да бъде изчислена (при дадената температура) една друга основна величина в химичната кинетика - презполовительното време (период на полуразпадане) - $\tau_{1/2}$). Това е времето за което текущата концентрация (C) намалява два пъти по отношение на началната (C_0), т.е. когато $C = C_0/2$, тогава $t = \tau_{1/2}$. За реакциите от различен порядък тази величина се изчислява както следва:

порядък	$a = 0$	$a = 1$	$a = 2$	$a = 3$
$\tau_{1/2} [s]$	$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$	$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kC_0^2}$

За провеждане на изчисленията могат да се използват съществуващите софтуерни пакети (Excel, Mathcad, Mathematica), чрез които експерименталните данни лесно се представят графично в координати $C(t)$ или $X(t)$, съответстващи на кинетичните закони за реакциите от различен порядък. Тези софтуерни пакети автоматично изчисляват и коефициентът на корелация, който е мярка за близостта на данните до съответната математична функция. Перфектното описание на данните съответства на стойност на този коефициент клонящ към единица. Електронната обработка позволява да се оцени и грешката, с която са определени наклона и отреза на съответната линейна зависимост. Компютърното представяне дава възможност и за директното отпечатване на получените графични зависимости.

НЯКОИ УТОЧНЕНИЯ

1. Описаният подход позволява да бъде определен порядъка и скоростната константа на реакции с целочислен порядък. За реакции от дробен порядък е необходимо да се използват други методи (например чрез графично диференциране на кинетичната $C(t)$ -крива).

2. По тази процедура могат да се анализират реакции които са необратими, т.е. не са равновесни и протичат само в права посока. Истински необратими са реакциите при които някои от продуктите напускат реакционното пространство като газ, утайка, а при йонните взаимодействия под формата на неелектролит (например като вода).

3. Намерените стойности на скоростната константа и времето на полуразпад се отнасят само за конкретните условия на провеждане на реакцията (температура, налягане и др.).

4. Стойностите на скоростната константа (k) за реакции от различен порядък не могат да бъдат сравнявани помежду си, защото те се измерват в различни единици.

порядък	$a = 0$	$a = 1$	$a = 2$	$a = 3$
k	$[mol^1 dm^{-3} s^{-1}]$	$[s^{-1}]$	$[mol^{-1} dm^3 s^{-1}]$	$[mol^{-2} dm^6 s^{-1}]$

5. При някои реакции вместо концентрацията (C) на участващите вещества за изследване на кинетиката се използват други величини свързани с нея. Така например налягането (p) може да се използва при реакции в газова фаза, абсорбцията (A) при цветни съединения, ъгълът на въртене (α) на равнината на поляризираната светлина при оптически активни вещества, електропроводимост (κ) и др.

ПРИМЕРИ

1. За разлагането на N_2O_3 при зададена температура са получени следните експериментални данни:

Време	[s]	0	184	526	867	1877
Концентрация	$[mol^1dm^{-3}]$	2.33	2.08	1.67	1.36	0.72

По тези данни може да се определи порядъкът (a), скоростната константа (k) и презполвителното време ($\tau_{1/2}$) на реакцията, ако се приеме, че тя е еднопосочна (необратима). Експерименталните данни се представят последователно в различни координати: $C(t)$, $\ln C(t)$, $1/C(t)$ и $1/2C^2(t)$, които отговарят на съответните кинетични уравнения за различните порядъци ($a = 0, 1, 2$ и 3).

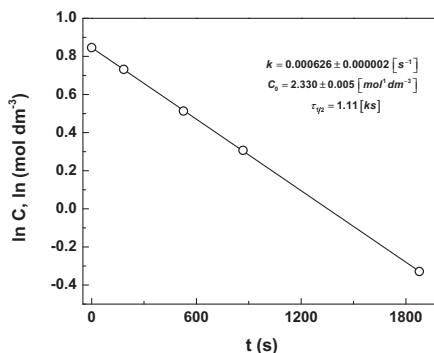
Резултатите най-добре се представят (Фигура 1) в координти $\ln C(t)$, които отговарят на реакция от първи порядък. Изчислени са също така на скоростната константа (k) и презполовителното време ($\tau_{1/2}$) за температурата при която е проведена реакцията.

2. За реакцията $[C_{12}H_{22}O_{11}] + [H_2O] \rightarrow [C_6H_{12}O_6] + [C_6H_{12}O_6]$ при зададена температура са получени следните резултати.

Време	[s]	1200	1800	2400	3600	4500	5400
Концентрация на един от продуктите $[C_6H_{12}O_6]$	$[mol^1dm^{-3}]$	0.00876	0.01065	0.01208	0.01392	0.01476	0.01538

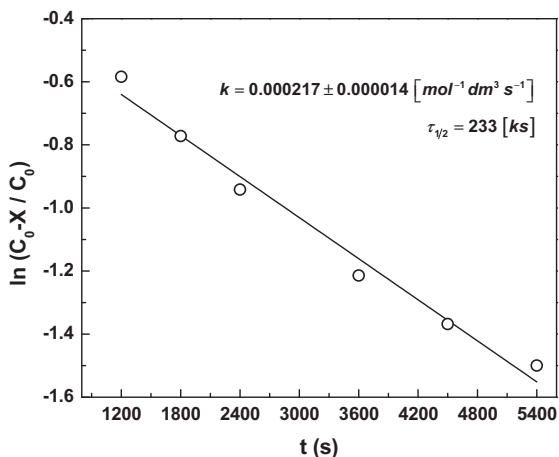
Началните концентрации на двата реагента са еднакви: $C_0 = 0.0198 [mol^1dm^{-3}]$.

Тази реакция е бимолекулна и с голяма вероятност е от втори порядък, което може да се потвърди, ако е данните се представят в подходящите координати.



Фиг. 1. Кинетичен закон за реакция от първи порядък ($a = 1$).

В случая двата реагента са внесени в стехиометрични съотношения ($C_{A,0} = C_{B,0} = C_0$) и кинетичният закон предвижда линейна зависимост в координати $\ln\left(\frac{C_0 - X}{C_0}\right) = -kt$. Графичното представяне (Фигура 2) потвърждава фактът, че реакцията е от втори порядък. Изчислени са също така стойностите на (k) и ($\tau_{1/2}$) при тези условия на провеждане на реакцията.



Фиг. 2. Кинетичен закон за реакция от втори порядък ($a = 2$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представеният подход има само методичен характер и показва последователните стъпки чрез които могат да се определят някои основни кинетични характеристики при изследването на една необратима химична реакция, протичаща в един етап по прост механизъм.

ЛИТЕРАТУРА:

- [1] Вълчева Е., С. Велева, Е. Лазарова, Ц. Николов, А. Гиргинов, Физикохимия, „Мартилен“, София (1999).
- [2] Даниелс Ф., Р. Олбери, Физическая химия, „Мир“, Москва, (1978).
- [3] Эткинс П., Физическая химия, (том 1 и 2), „Мир“, Москва (1981).
- [4] Соколова Е., Физикохимия I част (Термодинамика), „Наука и изкуство“, София, (1990).
- [5] Раев Н., Химична термодинамика, „УХТ“, Пловдив (2008).
- [6] Соколова Е., С. Райчева, Физикохимия, „Техника“ (1983).
- [7] Monk P., Physical Chemistry (Understanding our Chemical World) “John Wiley & Sons” Ltd (2004).
- [8] Mortimer R., Physical Chemistry, “Elsevier Academic Press” (2008).
- [9] Berry R., S.D. Rice, J. Ross, Physical Chemistry, “Oxford university press” (2000).
- [10] Atkins P., J. Paula, Atkins’ Physical Chemistry, “Oxford university press” (2006).

[11] Киселева Е., Г.Каретников, И.Кудряшов, Сборник примеров и задач по физической химии, Москва „Высшая школа”

Acknowledgements:

The authors are grateful for the financial support of European Social Fund, Human Resources Development Programme, under the contract BG 051PO001-3.3.06-0014.

За контакти:

Асистент д-р инж. Кристиан Гиргинов, катедра „Физикохимия”, Химикотехнологичен и металургичен университет, бул. „Климент Охридски” 8, 1756 София, България christian.girginov@gmail.com.

Доц. д-р Теменужка Хараланова, РУ „Ангел Кънчев”, (Филиал Разград) катедра „Химия и химични технологии”, бул. „Априлско въстание” 47, 7200 Разград, България haralanova97@abv.bg

Докладът е рецензиран