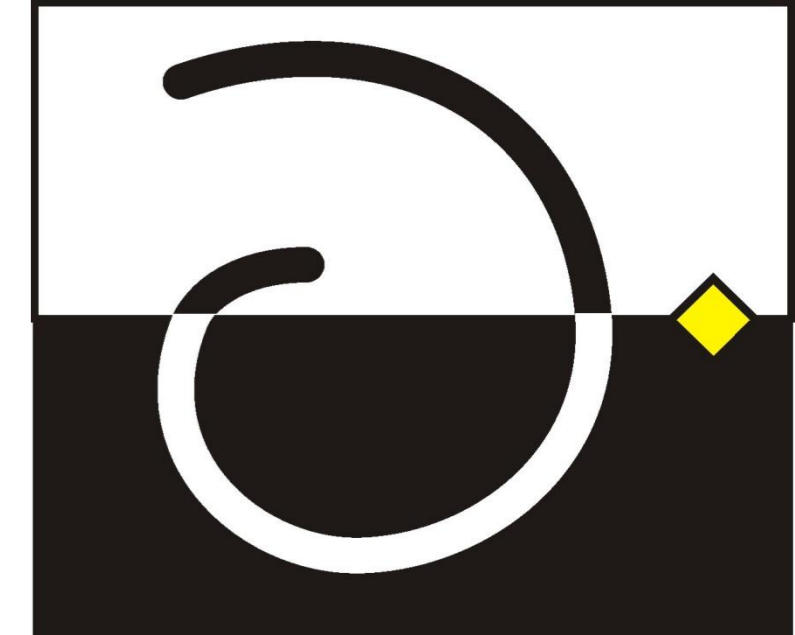




Определяне на порядъка на химична реакция чрез интегралната форма на кинетичния закон

Кристиян Гиргинов, Теменужка Хараланова



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. 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. Формалната кинетика извежда кинетични закони за реакциите от различен порядък, които описват как намалява концентрацията (C) на изходните вещества, респективно как нараства количеството на прореагиралото вещество (X) с времето. В представеното разглеждане е показан алгоритъмът за определяне на някои основни кинетични характеристики (порядък, скоростна константа, период на полуразпадане) на една необратима химична реакция на основа на експерименталните данни. Представеният подход 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 ($a=0$) Това са реакции, които протичат на граничната повърхност на две фази, едната от които е твърда. 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, изомеризация, радиоактивно разпадане 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 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) 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 $1/C(t)$

И при тези реакции кинетиката може да се описва чрез концентрацията (X) на вече прореагиралото вещество, вместо с изменението на концентрацията (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 ($C_{A,0}$ и $C_{B,0}$). 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 (A, B, C) 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:

$$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{(C_0 - X)^2} - \frac{1}{C_0^2} \right] = kt$$

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

ПОСЛЕДОВАТЕЛНОСТ НА ИЗЧИСЛЕНИЯТА

1. Експерименталните данни за зависимостта на изходната концентрация (C) или на броя молеве 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 порядъкът 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 ($\tau_{1/2}$).
5. За провеждане на изчисленията могат да се използват съществуващите софтуерни пакети (Excel, Mathcad, Mathematica), чрез които експерименталните данни лесно се представят графично.

Някои уточнения

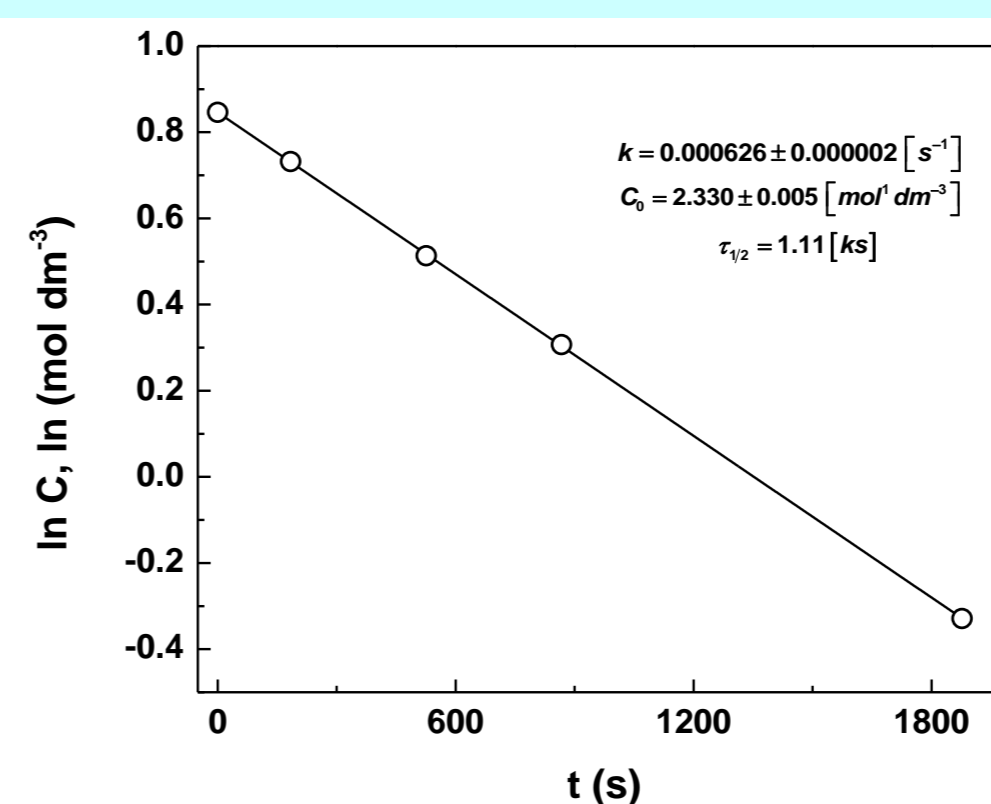
- Описаният подход позволява да бъде определен порядъкът и скоростната константа на реакции с целочислен порядък. За реакции от дробен порядък е необходимо да се използват други методи.
- По тази процедура могат да се анализират реакции които са необратими, т.е. не са равновесни и протичат само в права посока.
- Намерените стойности на скоростната константа и времето на полуразпад се отнасят само за конкретните условия на провеждане на реакцията (температура, налягане и др.).
- Стойностите на скоростната константа (k) за реакции от различен порядък не могат да бъдат сравнявани помежду си, защото те се измерват в различни единици.

Пример

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

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

По тези данни може да се определи порядъкът (a), скоростната константа (k) и презполовительното 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 в координати $\ln C(t)$, които отговарят на реакцията от първи порядък. Изчислени са k и $\tau_{1/2}$ за температурата, при която е проведена реакцията.

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. Е. Вълчева, С. Велева, Е. Лазарова, Ц. Николов, А. Гиргинов, Физикохимия, „Мартилен“, София (1999).
2. P. Atkins, J. Paula, Atkins' Physical Chemistry, "Oxford university press" (2006).
3. Е.Киселева, Г.Каретников, И.Кудряшов, Сборник примеров и задач по физической химии, Москва „Высшая школа“

Благодарности

Авторите са благодарни за финансовата подкрепа от проект BG051PO001-3.3.06-0014 „Център по математично моделиране и компютърна симулация за подготовка и развитие на млади изследователи“