

Министерство образования и науки Российской Федерации
Томский политехнический университет

Химическая кинетика

Методические указания

Томск 2004

УДК 541.1

Химическая кинетика. Методические указания. В. А. Колпаков, С. В. Романенко. Изд. 2-е, испр. Томск: изд. ТПУ, 2004. 24 с.

В методическом пособии кратко изложены основные понятия химической кинетики.

Пособие является руководством к практическим работам по определению констант скоростей и порядков химических реакций в растворах для студентов химических и химико-технологических специальностей. Пособие также может быть полезным для преподавателей физической химии в техникумах и нехимических вузах.

Методическое пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию методическим семинаром кафедры физической и аналитической химии 18 мая 2004 г.

Зав. кафедрой

А. А. Бакибаев

Химическая кинетика

Методическое пособие

Автор:	Колпаков Валерий Александрович Романенко Сергей Владимирович
Рецензент:	д.х.н., проф. Колпакова Н. А.
Оригинал-макет:	Кабакаев А. С., Романенко С.В.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	3
Реакции первого порядка	5
Реакции второго порядка	7
Реакции третьего порядка	8
Реакции нулевого порядка	8
Зависимость скорости реакции от температуры	9
Измерение скорости реакции	9
Экспериментальные методы определения порядка реакций	10
Дифференциальный способ	11
Интегральные способы	12
Способ определения порядка реакции по периоду полураспада	12
Метод Вант-Гоффа	13
ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	14
Работа № 1. Изучение кинетики реакции разложения мочевины в водных растворах методом электропроводности	14
Работа № 2. Изучение кинетики реакции омыления уксусноэтилового эфира щелочью методом потенциометрии	17
ЛИТЕРАТУРА	21

ВВЕДЕНИЕ

Химическая кинетика — это учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени.

Прикладное значение кинетики определяется тем, что для практического использования какой-либо реакции необходимо уметь управлять ею, т. е. знать скорость ее протекания в данных условиях и способы изменения этой скорости.

Теоретическое значение этих вопросов состоит в том, что решение их позволяет выяснить многие важные детали и особенности процесса, проникнуть в самую глубину, в сущность механизма химического взаимодействия.

Конечный результат каждого химического процесса определяется термодинамическими закономерностями. Однако, рассматривая только исходное и конечное состояние системы, термодинамика не дает указаний ни о скорости достижения этого конечного (равновесного) состояния, ни о пути перехода к нему. Ответ на этот вопрос дает химическая кинетика. Получить кинетические закономерности сложнее, чем термодинамические. Зная эти закономерности (математическую модель) изучаемой химической реакции и ее кинетические параметры, можно рассчитать ее скорость и оптимальные условия проведения в промышленном реакторе.

Кинетические исследования состоят в решении таких задач, как определение порядка и константы скорости реакции, числа и характера промежуточных продуктов, энергии активации реакции, выяснение влияния природы растворителя и т. д.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Химические реакции, как правило, являются сложными, т. е. протекают через ряд элементарных стадий. Элементарная стадия является наиболее простой составной частью сложной реакции. Элементарной стадией химической реакции называется сумма актов химического превращения при одновременном сближении (столкновении) нескольких частиц. При этом энергия связей перераспределяется между атомами с образованием активированного комплекса с его последующим распадом и получением новых частиц. В случае мономолекулярного акта, образование активированного комплекса происходит за счет перераспределения энергии между связями внутри молекулы, как следствие ее активации в результате внешних воздействий. При протекании отдельного акта преодолевается один и только один энергетический барьер.

Скоростью образования (или скоростью изменения содержания данного i -го вещества) во время химической реакции или, другими словами, скоростью реакции по данному i -му веществу называется изменение количества этого

вещества n_i (в молях) в единицу времени t и в единице реакционного пространства R :

$$\omega_i = \frac{1}{R} \frac{dn_i}{dt} \quad (1)$$

Если реакция гомогенная и протекает в объеме, то реакционным пространством является объем и изменение количества вещества рассматривается в единице объема. Если реакция гетерогенная и протекает на границе раздела фаз, то реакционным пространством является поверхность и изменение количества вещества относят к единице поверхности.

Термин «скорость образования» будем использовать для любых реагентов, т. е. как для продуктов, так и для исходных веществ. При этом скорость образования исходных веществ будет, очевидно, отрицательной величиной.

При рассмотрении скорости реакции в замкнутой гомогенной системе ($R \equiv V$) и тогда

$$\omega_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (2)$$

Если объем системы во время реакции не меняется, то его можно ввести под знак дифференциала и тогда

$$\omega_i = \frac{dc_i}{dt} \quad (3)$$

где c_i — концентрация рассматриваемого i -го вещества в данный момент времени. Это выражение справедливо только в частном случае гомогенных реакций в замкнутой системе при постоянном объеме, как в изотермических, так и в неизотермических условиях. В дальнейшем мы будем рассматривать именно эти реакции.

При рассмотрении кинетики химических реакций в закрытой системе обычно изучают на опыте зависимость концентрации какого-либо компонента от времени и изображают эту зависимость в виде графика $c_i - t$, который называется кинетической зависимостью.

Если химическая реакция может быть выражена одним уравнением, то скорости образования исходных веществ и продуктов реакции связаны между собой однозначно простыми стехиометрическими соотношениями. Например, скорость образования кислорода в реакции $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ будет в два раза меньше, чем скорость расщепления H_2O_2 и скорость образования H_2O . Тогда для данной реакции можно записать

$$\frac{1}{-2} \frac{dc_1}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_2}{dt} = \frac{1}{1} \frac{dc_3}{dt} \quad (4)$$

где c_1, c_2 и c_3 — концентрации $\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ и O_2 соответственно, а $(-2), 2$ и 1 —

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2001. 527 с.
2. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. 321 с.
3. Практикум по физической химии. / Под ред. Н. К. Воробьева. – М.: Химия, 1975. 367 с.

прямо в предварительно термостатированный раствор щелочи. При этом не произойдет ощутимого изменения температуры раствора, так как объем раствора щелочи (следовательно, его теплоемкость) намного больше необходимого количества эфира.

Так как стеклянный электрод приходит к равновесию довольно долго, то термостатировать ячейку с раствором щелочи следует прямо с установленными электродами. Во время термостатирования потенциал электрода приходит к стабильным значениям и последующее постепенное изменение концентрации щелочи в ходе реакции не приводит к значимым погрешностям, которые связаны с неравновесными условиями его измерения.

Порядок выполнения работы

1. Термостат наполняют дистиллированной водой (примерно 100 см³) и устанавливают в него стаканчик со 50 см³ предварительно приготовленного раствора щелочи (0.01 М). Термостат закрывают крышкой и устанавливают стеклянный и хлоридсеребряный электроды и термодатчик.
2. Подключение электродов и термодатчика производят согласно приложению.
3. Устанавливают термостат на поддержание требуемой температуры (в первом опыте в этом нет необходимости). Обеспечивают перемешивание раствора в ячейке и, когда температура ячейки установится на требуемом уровне, переходят к выполнению следующего пункта.
4. Отбирают пипеткой предварительно рассчитанный объем ацетоуксусного эфира (эфир должен быть взят по крайней мере в десятикратном избытке) и вливают его в ячейку. С этого момента начинают отсчет времени опыта.
5. Прекращают перемешивание раствора в ячейке и проводят измерение ЭДС составленного гальванического элемента (E) в течение 10 мин с интервалом в одну минуту.
6. Строят график в координатах $E-t$ и определив тангенс его угла наклона рассчитывают константу скорости реакции.
7. Проводят опыт при другой температуре (согласно пп. 1–6).
8. По значениям констант скоростей реакции при разных температурах рассчитывают ее энергию активации и сравнивают полученное значение со справочными данными.

стехиометрические коэффициенты с учетом правила знаков (для исходных веществ стехиометрические коэффициенты принимаются отрицательными). Тогда

$$\omega = \frac{1}{-2}\omega_1 = \frac{1}{2}\omega_2 = \frac{1}{1}\omega_3 \quad (5)$$

где ω — скорость реакции, она одинакова для всех веществ участвующих в данной реакции.

Все молекулы исходных веществ, участвующие в реакции, суммарная энергия которых превышает на величину энергии активации и более их суммарную энергию в исходном состоянии, преодолеют при сближении (столкновении) энергетический барьер и прореагируют с образованием продуктов реакции. Доля таких прореагировавших молекул будет пропорциональна вероятности их столкновения. А эта вероятность, как вероятность сложного события, пропорциональна произведению вероятностей того, что молекулы одновременно столкнутся в данной точке реакционного пространства. С другой стороны, вероятность нахождения частицы в данной точке пространства будет пропорциональна числу частиц в объеме, т. е. концентрации. Вероятность одновременного присутствия реагирующих молекул в одной и той же точке пространства будет пропорциональна произведению их концентраций. Обобщая эти рассуждения для элементарной реакции $aA + bB \rightarrow \text{продукты}$ можно записать

$$\omega = kc_A^a c_B^b \quad (6)$$

где ω — скорость элементарной реакции; k — константа скорости реакции; a, b стехиометрические коэффициенты.

Показатели степени a и b в уравнении (6) называют порядком реакции по веществам А и В соответственно. Сумма a и b называется общим или суммарным порядком реакции. Следовательно, порядок реакции равен сумме показателей степеней для зависимости скорости реакции от концентрации исходных веществ. Для элементарной реакции он равен сумме стехиометрических коэффициентов исходных веществ в уравнении реакции.

Получим выражения для зависимости концентрации исходного вещества от времени для гомогенных, односторонних элементарных реакций в закрытых системах при постоянстве объема и температуры.

РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Для элементарной реакции первого порядка



скорость реакции связана со скоростью образования вещества А соотношением

$$\omega = \frac{1}{-1} \frac{dc_A}{dt} \quad (7)$$

По закону действующих масс

$$\omega = kc_A \quad (8)$$

Подставляя (7) в (8) и опуская для простоты индекс А, получаем

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (9)$$

Разделив переменные и проинтегрировав левую и правую части полученного уравнения в пределах от c_0 до c и от 0 до t получаем

$$kt = \ln \frac{c_0}{c} \quad (10)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \quad (11)$$

$$c = c_0 e^{-kt} \quad (12)$$

где c_0 — начальная концентрация исходного вещества; c — концентрация исходного вещества к моменту времени t .

Константа скорости реакции первого порядка имеет размерность (время)⁻¹.

Если использовать вместо концентрации долю распавшегося вещества $\alpha = (c_0 - c)/c_0$, то получим выражение

$$kt = -\ln(1 - \alpha) \quad (13)$$

При кинетическом исследовании реакций первого порядка вместо концентрации можно использовать любые другие величины пропорциональные концентрации, т. к. в уравнения (10 и 11) входит отношение концентраций. Например, концентрации можно заменить количеством исходного вещества $a = c_0 V$, где V — объем системы. Тогда для константы скорости реакции получаем выражение

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \quad (14)$$

где x — количество прореагировавшего вещества.

Для характеристики скорости реакций наряду с константой скорости часто пользуются временем полупревращения или полураспада $t_{1/2}$, равным промежутку времени, в течение которого реагирует половина взятого количества вещества. Из уравнения (10), при $c = 0,5c_0$ получаем

гидроксид-ионов. Согласно правилу ионной силы последнее условие будет соблюдаться при постоянной ионной силе раствора. При проведении реакции омыления эфира в водном растворе при невысоких концентрациях компонентов общее количество ионов в растворе и их зарядность будет сохраняться (практически в растворе будет происходить замена гидроксид-ионов на ацетат-ионы), поэтому ионная сила раствора также будет оставаться постоянной.

Можно выразить $\ln c_{\text{ОН}^-}$ из выражения и подставить в выражение, тогда, сократив величины, остающиеся постоянными в ходе опыта, и выразив измеряемую разность потенциалов, получим простое выражение

$$E_t = E_0 + k_1 b_0 t,$$

где E_t — измеряемая разность потенциалов в момент времени t от начала опыта, E_0 — разность потенциалов в начальный момент времени. Следовательно, измеряемая разность потенциалов должна изменяться линейно с течением времени. Построив график в соответствующих координатах, по тангенсу угла наклона можно определить k_1 .

$$k_1 = \frac{\text{tg } \alpha}{b_0},$$

а константу скорости реакции — по уравнению

$$k = k_1 / c_{\text{эф}}.$$

Прямолинейность полученного графика будет указывать на первый порядок реакции по гидроксид-иону. При значениях pH раствора менее 9 будет наблюдаться отклонение графика от линейности. Это связано с гидролизом образующегося ацетата натрия. Поэтому для определения константы скорости реакции следует использовать только прямолинейный участок графика.

В ходе выполнения работы проводят 2–3 опыта при разных температурах в интервале от комнатной температуры до 35 °С (столь невысокое значение верхней границы температуры связано с ограниченным интервалом линейности характеристики стеклянного электрода при повышенных температурах). Первый опыт проводят при комнатной температуре, последующие — при повышенной.

В связи с тем, что при графическом определении константы скорости реакции, начальную концентрацию щелочи знать не обязательно, нет нужды определять точную концентрацию применяемого раствора щелочи. Это очень удобно, так как растворы щелочи плохо хранятся. Все же примерную концентрацию щелочи знать необходимо, для того, чтобы быть уверенными в достаточном избытке эфира и можно было оценить значение pH раствора, что необходимо в связи с ограниченным интервалом линейности характеристики применяемого стеклянного электрода (значение pH не должно превышать 12).

При выполнении работы нет необходимости приготовления раствора эфира. Удобней отобрать пипеткой необходимый объем чистого эфира и добавить его

$$w = -\frac{dc_{\text{ш}}}{dt} = k_1 c_{\text{ш}},$$

где $k_1 = kc_{\text{эф}}$, и кинетика этой реакции будет подчиняться кинетике реакции первого порядка. Тогда, кинетическое уравнение в интегральном виде будет

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{\text{ш}}^0}{c_{\text{ш}}},$$

Изучение кинетики этой реакции можно проводить различными методами. В данной работе для определения концентрации щелочи используется метод потенциометрии, а именно, pH-метрия со стеклянным электродом. Стеклянный электрод — ион-селективный электрод селективный по отношению к ионам водорода находящимся в растворе. Потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода следующим образом:

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E_{\text{ст}}^{\circ} - b \text{pH},$$

где $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, $a = RT \ln 10/F$.

Так как ионное произведение воды $K_{\text{w}} = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}$ величина постоянная при некоторой температуре, то активность ионов водорода будет связана с активностью гидроксид-ионов и выражение для потенциала электрода будет

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{w}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} = E_{\text{ст}}^{\circ} - b_0 \ln a_{\text{OH}^-},$$

Учитывая уравнение связи активности иона с его концентрацией получим

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^{\circ} - b_0 \ln (f_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-}),$$

где $b_0 = RT/F$ и $E_{\text{ст}}^{\circ} = E_{\text{ст}}^{\circ} + b_0 \ln K_{\text{w}}$.

Таким образом, для определения концентрации гидроксид-ионов некоторого раствора можно составить цепь, состоящую из стеклянного электрода, погруженного в исследуемый раствор, и электрода сравнения, потенциал которого сохраняется постоянным в ходе эксперимента. В современной практике в качестве электрода сравнения обычно используется насыщенный хлоридсеребряный электрод (ХСЭ). Тогда, мы можем записать выражение для электродвижущей силы (ЭДС) всей цепи

$$E = E_{\text{ст}} - E_{\text{ХСЭ}} = E_{\text{ст}}^{\circ} - b_0 \ln (f_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-}) - E_{\text{ХСЭ}}.$$

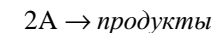
Следовательно, потенциал такого элемента будет линеен относительно концентрации гидроксид-ионов при постоянном коэффициенте активности

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (15)$$

Для реакций первого порядка период полураспада не зависит от концентрации.

РЕАКЦИИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

В простейшем случае, когда в элементарном акте реагируют две одинаковые частицы,



скорость реакции связана со скоростью образования исходного вещества A соотношением

$$\omega = \frac{1}{-2} \frac{dc}{dt} \quad (16)$$

По закону действующих масс $\omega = k'c^2$. Подстановка этого соотношения в (16) дает

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (17)$$

где $k = 2k'$. В результате решения получаем

$$\omega = \frac{1}{-2} \frac{dc}{dt} \quad (18)$$

Размерность константы скорости реакции второго порядка — $(\text{концентрация})^{-1} \cdot (\text{время})^{-1}$, например л/(моль с).

Для периода полураспада получаем

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0} \quad (19)$$

Эти уравнения справедливы для реакций второго порядка, если между собой реагируют разные частицы, но концентрации веществ одинаковы $A_1 + A_2 \rightarrow \text{продукты}$.

Если концентрации веществ A_1 и A_2 разные, то для константы скорости реакции получаем

$$k = \frac{1}{t(c_{1,0} - c_{2,0})} \ln \frac{c_{2,0}(c_{1,0} - x)}{c_{1,0}(c_{2,0} - x)} \quad (20)$$

где x — уменьшение концентрации веществ A_1 и A_2 ко времени t ;
 $c_{1,0}, c_{2,0}$ — начальные концентрации исходных веществ.

РЕАКЦИИ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА

Такие реакции очень редки. Для элементарной реакции третьего порядка $3A \rightarrow \text{продукты}$ или $A_1 + A_2 + A_3 \rightarrow \text{продукты}$, при одинаковой концентрации исходных веществ, получим $w = k'c^3$. Для скорости реакции справедливо также выражение

$$w = \frac{1}{-3} \frac{dc}{dt} \quad (21)$$

Отсюда

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3 \quad (22)$$

где $k = 3k'$.

Разделив переменные в уравнении (22) и проинтегрировав получим выражение

$$k = \frac{1}{t} \frac{c_0^2 - c^2}{2c_0^2 c^2} \quad (23)$$

Для периода полураспада получаем выражение

$$t_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2} \quad (24)$$

РЕАКЦИИ НУЛЕВОГО ПОРЯДКА

Реакции нулевого порядка — это реакции, для которых скорость реакции не зависит от концентрации и не меняется во времени. В этом случае имеем

$$w = k, -\frac{dc}{dt} = k \quad (25)$$

Интегральные формы кинетического уравнения будут иметь вид

$$k = (c_0 - c) / t \quad (26)$$

$$k = x / t \quad (27)$$

$$c = c_0 - kt \quad (28)$$

$$t_{1/2} = 0,5c_0 / k \quad (29)$$

где x — число молей исходного вещества, прореагировавшего ко времени t .

РАБОТА № 2.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОМЫЛЕНИЯ

УКСУСНОЭТИЛОВОГО ЭФИРА ЩЕЛОЧЬЮ МЕТОДОМ

ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Цель

Определить частичный порядок реакции омыления уксусноэтилового эфира по гидроксид-иону и ее энергию активации.

Задачи

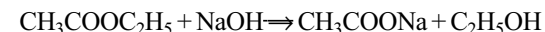
1. При разных температурах провести реакцию омыления уксусноэтилового эфира в условиях избытка эфира.
2. Графическим способом определить порядок и константу скорости реакции.
3. По значениям констант скоростей, полученных при разных температурах, рассчитать энергию активации реакции.

Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:
 - центральный контроллер;
 - модуль «Электрохимия» в комплекте со стеклянным и хлоридсеребряным электродами;
 - модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (на 100 см³), мешалкой и датчиком температуры;
2. Раствор гидроксида натрия или калия 0.01 М, ацетоуксусный эфир, дистиллированная вода;
3. Лабораторная посуда.

Методика выполнения работы и ее обоснование

Реакция омыления уксусноэтилового эфира протекает по уравнению



Данная реакция практически необратима, протекает с заметной скоростью и является реакцией второго порядка. В общем случае выражение для скорости этой реакции можно записать

$$w = -\frac{dc_{\text{м}}}{dt} = kc_{\text{м}}c_{\text{эф}}$$

Для определения частичного порядка реакции по гидроксид-иону и ее константы скорости применяется метод избыточных концентраций (концентрация эфира берется в избытке). При избытке эфира его концентрация практически не будет изменяться и ее можно объединить с константой скорости реакции

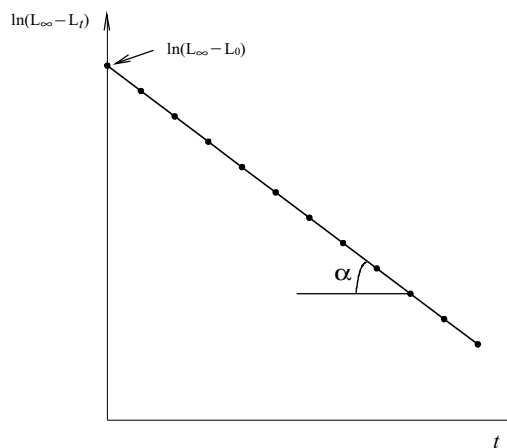


Рис. 1. Определение константы скорости реакции графическим путем

$\ln(L_{\infty} - L_t) - t$.

По двум константам скорости, при двух температурах, по уравнению Аррениуса (32) рассчитывают величину энергии активации для данной реакции. Вторую константу скорости берут у экспериментаторов, которые провели аналогичный опыт при другой температуре.

Порядок выполнения работы

1. Термостат наполняют дистиллированной водой (примерно 100 см³) и устанавливают в него стаканчик со 100 см³ дистиллированной воды (уровень воды в термостате должен быть выше уровня рабочего раствора в стаканчике). Термостат закрывают крышкой и устанавливают электроды для измерения электропроводности и термодатчик. Электроды в стакане устанавливаются так, чтобы они были ниже уровня раствора на 0.5–1 см.
2. Подключение электродов и термодатчика производят согласно приложению.
3. Устанавливают термостат на поддержание требуемой температуры (50, 60 или 70 °С). Обеспечивают перемешивание воды в стаканчике и, когда температура в нем установится на требуемом уровне, переходят к выполнению следующего пункта.
4. Растворить навеску (1 г) мочевины. Через 1 минуты после начала растворения мочевины выключить перемешивание и начать измерения электропроводности (этот момент берется за момент начала реакции).
5. Проводят измерение электропроводности раствора (L) в течение 30 мин с интервалом в три минуты.
6. Чтобы довести реакцию практически до конца и определить значение L_{∞} , температуру в термостате необходимо поднять до 95 °С и выдержать раствор в течение 1-го часа. Затем охладить раствор до первоначальной температуры и определить его электропроводность L_{∞} .

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Зависимость скорости реакции и константы скорости реакции от температуры для большинства реакций, протекающих при обычных температурах (273–373 К) приближенно выражается правилом Вант-Гоффа

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma \frac{T_2 - T_1}{10} \quad (30)$$

где k_{T_1} и k_{T_2} — константы скорости при температурах T_1 и T_2 ; γ — температурный коэффициент скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа). Как правило, γ принимает значения от 2 до 4.

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса, которое в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (31)$$

и в интегральной форме

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right), \quad (32)$$

$$\ln k = \text{const} - \frac{E}{R} \frac{1}{T}, \quad (33)$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (34)$$

где E — энергия активации, k_0 — предэкспоненциальный множитель.

Зависимость $\ln k = f(1/T)$ представляет собой прямую линию. Тогда $E = -R \operatorname{tg} \alpha$, где α — угол наклона прямой.

Теоретический вывод уравнения Аррениуса сделан для элементарных реакций. Но опыт показывает, что подавляющее большинство сложных реакций также подчиняются этому уравнению. Однако для сложных реакций энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса не имеют определенного физического смысла.

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Измерение скорости реакций основано на определении концентрации одного из реагирующих веществ через различные промежутки времени от начала реакции. Выбор вещества, концентрация которого контролируется в ходе реакции,

диктуется соображениями удобства. Все методы определения концентраций, применяемые в кинетических измерениях, можно разделить на две группы.

1. Методы физико-химического анализа, основанные на изменении физических свойств смеси с изменением ее состава (например, определение концентрации по изменению показателя преломления, вязкости, электропроводности и т. п.).
2. Обычные методы аналитической химии (например, титрование).

Поскольку концентрации веществ по ходу реакции непрерывно меняются, необходимо быстрое измерение (методы физико-химического анализа), либо торможение реакции в пробе, взятой для анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИЙ

Для определения порядка реакции необходимо иметь экспериментальные данные об изменении концентрации реагирующих веществ во времени. На основании этих данных можно несколькими методами установить порядок реакции. При этом часто бывает полезным прием, предложенный Оствальдом — метод изолирования Оствальда или метод избыточных концентраций.

Рассмотрим формально простую реакцию порядка n_1 по веществу A_1 и порядка n_2 по веществу A_2 .



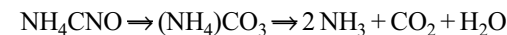
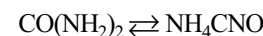
Зависимость этой реакции от концентрации исходных веществ описывается выражением

$$\omega = \frac{1}{(-a_1)} \frac{dc_1}{dt} = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \quad (36)$$

Общий суммарный порядок реакции равен сумме порядков реакции по отдельным исходным веществам: $n = n_1 + n_2$. Если реакция (36) является элементарной или формально простой, но подчиняется кинетическому уравнению для элементарной реакции, то порядок по веществам A_1 и A_2 равен стехиометрическим коэффициентам в уравнении, а общий порядок равен их сумме $a = a_1 + a_2$.

Проведем реакцию (35) сначала в условиях, когда концентрация исходного вещества A_2 по сравнению с A_1 избыточна. Т. е. считаем, что при протекании реакции меняется только концентрация вещества A_1 , а концентрация вещества A_2 остается практически постоянной и ее можно ввести в постоянный коэффициент. При этом уравнение (36) примет вид

$$-\frac{dc_1}{dt} = k_1 c_1^{n_1}, \quad (37)$$



Реакция превращения цианата в карбонат протекает практически необратимо. Такого рода разложение с заметной скоростью происходит лишь в водных растворах и при повышенных температурах (50 °C и более), причем протекает по мономолекулярному механизму. В ходе реакции водный раствор органического вещества $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с ковалентными связями превращается в раствор, диссоциирующей на ионы соли NH_4CNO , поэтому электропроводность его со временем растет. Это дает возможность измерять скорость реакции, так как приращение электропроводности можно считать пропорциональным концентрации конечного продукта. Влиянием присутствия переменного количества мочевины можно пренебречь.

Как уже указывалось, исследуемая реакция является реакцией первого порядка, поэтому расчет константы скорости реакции ведется по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}$$

где c_0 — начальная концентрация мочевины; x — концентрация мочевины, прореагировавшей к данному моменту времени; $c_0 - x$ — концентрация мочевины, не прореагировавшей к данному моменту времени; t — время данного замера от начала реакции.

Принимаем, что увеличение электропроводности во времени пропорционально количеству образовавшегося карбоната или количеству прореагировавшей мочевины.

Обозначим: L_0 — электропроводность раствора в момент начала реакции; L_t — электропроводность в данный момент времени t ; L_∞ — электропроводность, соответствующая последнему измерению, когда процесс разложения мочевины полностью закончен.

Тогда, $c_0 = \text{const}(L_\infty - L_0)$, $(c_0 - x) = \text{const}(L_\infty - L_0) - \text{const}(L_t - L_0)$.

Таким образом, расчеты можно проводить по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(L_\infty - L_0)}{(L_\infty - L_t)}$$

Величину L_0 непосредственно экспериментально определить не удастся, т. к. от начала реакции до первого измерения проходит некоторое время. Поэтому, величину L_0 находят экстраполяцией, для чего строят график в координатах $\ln(L_\infty - L_t)$ и затем вычисляют L_0 .

Вычислив константу скорости реакции для каждого момента времени, определяют ее среднее значение и сравнивают с величиной k , полученной графическим путем по тангенсу угла наклона прямой к оси t на графике

где n_i — частный порядок по компоненту, начальная концентрация которого c_0 ; ω_1 и ω_2 — истинные скорости реакции, соответствующие начальным концентрациям $c_{1,0}$ и $c_{2,0}$.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

РАБОТА № 1.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ МОЧЕВИНЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Цель

Определить величину константы скорости и энергию активации реакции разложения мочевины в водном растворе.

Задачи

1. Снять зависимость электропроводности раствора от времени протекания реакции при заданной температуре;
2. Определить величину константы скорости реакции разложения мочевины в водном растворе при заданной температуре.
3. рассчитать энергию активации данной реакции, воспользовавшись значениями константы скорости разложения при других температурах, полученными другими исследователями.

Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:
 - центральный контроллер;
 - модуль «Электрохимия» в комплекте с электродами для измерения электропроводности;
 - модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (на 150 см³), мешалкой и датчиком температуры;
2. мочевины, дистиллированная вода.

Методика выполнения работы и ее обоснование

Результаты многочисленных исследований этой реакции указывают на то, что первым этапом разложения мочевины в водных растворах является ее изомеризация — превращение в цианат аммония с последующим переходом из цианата в карбонат и далее — в аммиак и углекислоту:

где $k_1 = a_1 k c_{02}^{n_2}$.

Затем проводим реакцию при избытке вещества A_1 . Тогда получаем уравнение

$$-\frac{dc_2}{dt} = k_2 c_{01}^{n_2}, \quad (38)$$

где $k_2 = a_2 k c_{01}^{n_1}$.

Если определить порядок реакции по данному исходному веществу, то можно определить общий порядок реакции и по уравнениям (37) и (38) можно вычислить k_1 и k_2 , а затем и константу скорости реакции

$$k = \frac{k_1}{a_1 c_{02}^{n_2}} = \frac{k_2}{a_2 c_{01}^{n_1}} \quad (39)$$

Способы расчета порядка реакции по данному веществу подразделяются на дифференциальные и интегральные.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ СПОСОБ

При расчетах этим способом используются расчетные данные для зависимости скорости реакции от времени. На опыте получают зависимость концентрации от времени (кинетическую кривую). Скорость реакции определяется по графику этой зависимости при помощи графического дифференцирования. Тангенс угла наклона касательных, проведенных в разных точках к кинетической кривой, равен производной от концентрации по времени, т. е. равен скорости реакции по данному веществу в данный момент времени. Скорость реакции по данному веществу, например по веществу A_1 равна

$$\omega_1 = k_1 c_1^{n_1} \quad (40)$$

Прологарифмировав это уравнение получаем

$$\ln \omega_1 = \ln k_1 + n_1 \ln c_1 \quad (41)$$

На графике в координатах $\ln \omega_1 - \ln c_1$ опытные точки для различных моментов времени, в случае справедливости уравнения (41), должны располагаться на прямой линии. Отрезок на оси ординат на этом графике дает значение $\ln k_1$, а тангенс угла наклона прямой равен порядку реакции n_1 по веществу A_1 . Точно также можно определить k_2 и n_2 .

Если точки, найденные по опытным данным, не располагаются на прямой, то это указывает на то, что уравнение (41) не соответствует опытным данным, т. е. скорость реакции зависит от концентрации рассматриваемого вещества по более сложной зависимости.

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ

Способ подстановки

Суть данного способа состоит в подстановке экспериментальных данных по концентрации веществ для каждого момента времени от начала реакции в кинетические уравнения реакций различных порядков. Порядок реакции соответствует тому кинетическому уравнению, для которого при различных начальных концентрациях исходных веществ и в различные моменты времени при заданной температуре величина константы скорости будет оставаться постоянной.

Графический способ

Перепишем кинетические уравнения для реакций различных порядков в следующем виде

$$c = c_0 - kt, n = 0 \quad (42)$$

$$\ln c = \ln c_0 - kt, n = 1 \quad (43)$$

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt, n = 2 \quad (44)$$

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2kt, n = 3 \quad (45)$$

По опытным данным строят графики в координатах $c - t$; $\ln c - t$; $\frac{1}{c} - t$; $\frac{1}{c^2} - t$.

Каждое кинетическое уравнение дает прямую линию только в соответствующих координатах. Если, например, опытные точки расположились на прямой линии на графике в координатах $\ln c - t$, а на других графиках получились кривые, то это указывает на то, что рассматриваемая реакция — реакция первого порядка. По угловому коэффициенту этой прямой можно определить константу скорости реакции.

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ ПО ПЕРИОДУ ПОЛУРАСПАДА

Подставляя $c = 0,5c_0$ в кинетические уравнения для различных порядков получаем

$$kt_{1/2} = 0,5c_0 \text{ при } n = 0 \quad (46)$$

$$kt_{1/2} = \ln 2 \text{ при } n = 1 \quad (47)$$

$$kt_{1/2} = \frac{1}{c_0} \text{ при } n = 2 \quad (48)$$

$$kt_{1/2} = \frac{3}{2c_0^2} \text{ при } n = 3 \quad (49)$$

Проводим несколько опытов при различных начальных концентрациях и определяем время полураспада исследуемого исходного вещества. Как видно из этих уравнений, при $n = 0$ время полураспада зависит от начальной концентрации исследуемого вещества в первой степени, при $n = 1$ — не зависит от начальной концентрации, при $n = 2$ — зависит от начальной концентрации в степени (-1) , при $n = 3$ — в степени (-2) . Таким образом, по характеру зависимости $t_{1/2}$ от c_0 можно легко определить порядок реакции по веществу.

В общем случае, для реакции n -го порядка, зависимость периода полураспада от начальной концентрации исходного вещества имеет вид

$$t_{1/2} = \frac{\text{const}}{c_0^{n-1}} \quad (50)$$

где const зависит от n и может быть легко определено для любого n . Прологарифмировав это уравнение при двух значениях c_0 и $t_{1/2}$ и вычтя из второго первое, после небольших преобразований получим выражение

$$n = \frac{\ln t_{1/2}'' - \ln t_{1/2}'}{\ln c_0' - \ln c_0''} + 1 \quad (51)$$

Вместо времени, за которое прореагирует половина исходного вещества, можно брать время, за которое прореагирует $\frac{1}{3}t_{1/3}$, $\frac{1}{5}t_{1/5}$ и т. д. исходного количества вещества.

МЕТОД ВАНТ-ГОФФА

Проводя реакцию с двумя различными концентрациями одного из компонентов (с использованием метода изолирования Оствальда), или берут все вещества в эквивалентных концентрациях и проводят опыт с различными начальными концентрациями c_{01} и c_{02} . Тогда получаем выражение

$$n_i = \frac{\ln \omega_1 - \ln \omega_2}{\ln c_{1,0} - \ln c_{2,0}} \quad (52)$$