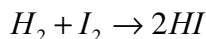


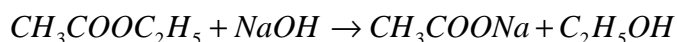
Реакції II-го порядку. Методи визначення порядку реакцій

Односторонні реакції другого порядку

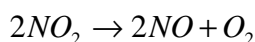
Як приклади реакцій другого порядку можна навести реакції утворення йодоводню у газовій фазі або його розклад:



омилення естеру лугом:

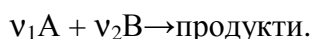


розклад Нітроген (IV) оксиду:



За другим порядком перебігають численні елементарні бімолекулярні реакції з участю атомів і вільних радикалів, що є проміжними стадіями хімічних реакцій.

Розглянемо реакцію другого порядку, рівняння якої



Якщо в початковий момент часу ($t = 0$) концентрації речовин А і В дорівнюють відповідно a і b , а через деякий час t концентрація А поменшала на x , то:

1) У найбільш простому випадку, коли початкові концентрації речовин рівні ($a = b$) і $\nu_1 = \nu_2$, кінетичне рівняння реакції другого порядку має вигляд:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k\tau$$

або

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{a(a-x)} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 C}$$

Звідси видно, що у розмірність константи швидкості входять величини, зворотні часу і концентрації, тобто чисельне значення константи залежить від вибору одиниць часу і концентрації.

У випадку, що розглядається, можливе також використання поняття часу напівреакції:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{ak} = \frac{1}{C_0 k}$$

Таким чином, для реакції другого порядку період напівреакції залежить не тільки від значення константи швидкості, але і від початкової концентрації речовин.

2) В загальному випадку, коли початкові концентрації речовин нерівні ($a \neq b$) і $\nu_1 \neq \nu_2$, кінетичне рівняння реакції другого порядку має вигляд:

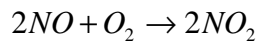
$$k = \frac{v_1}{\tau(v_2 a - v_1 b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b - \frac{v_2}{v_1} x)}$$

3) В загальному випадку, коли початкові концентрації речовин нерівні ($a \neq b$) і $v_1 = v_2$, кінетичне рівняння реакції другого порядку має вигляд:

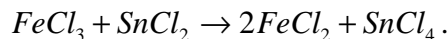
$$k = \frac{1}{\tau(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

Реакції третього порядку

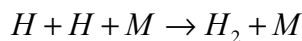
Прикладами реакцій третього порядку можуть служити реакція окиснення Нітроген (II) оксиду в газовій фазі:



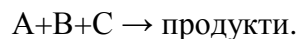
або реакція відновлення Ферум (III) хлориду у розчині:



До них також належать процеси рекомбінації атомів і простих радикалів із участю третьої частинки, що відносить надлишок енергії:



Рівняння реакції третього порядку можна записати у вигляді:



У найпростішому випадку, коли концентрації всіх речовин однакові, тобто $C_A = C_B = C_C = a$, константа швидкості реакції дорівнює:

$$k = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right]$$

У загальному випадку, коли речовини, мають різні концентрації a , b , c , швидкість реакції:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)(b-x)(c-x)$$

Інтегруючи це рівняння тим же способом, що і для реакції другого порядку, отримаємо кінетичне рівняння:

$$k = \frac{1}{\tau(a-x)(b-x)(c-x)} \ln \left[\left(\frac{a}{a-x} \right)^{b-c} \left(\frac{b}{b-x} \right)^{c-a} \left(\frac{c}{c-x} \right)^{a-b} \right]$$

Реакції n-го порядку

Для реакції довільного n-го порядку (крім $n = 1$) при однакових концентраціях усіх реагуючих речовин, рівних a , швидкість реакції:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^n$$

кінетичне рівняння має вигляд:

$$k = \frac{1}{\tau(n-1)} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = \frac{1}{\tau(n-1)} \left[\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right]$$

У такому вигляді формула не придатна для опису кінетики реакцій першого порядку, тому що при $n = 1$ виникає невизначеність; розкриття невизначеності приводить до кінетичного рівняння для реакцій першого порядку.

Вираз для періоду напівреакції має вигляд:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{a^{n-1}} \cdot (*)$$

Методи визначення порядку реакції

При визначенні порядку реакції спочатку знаходять порядок за кожною з реагуючих речовин. Для цього концентрації всіх речовин, крім тієї, що розглядається, беруться у великому надлишку, так, що їх можна вважати постійними і ввести в константу швидкості. Використовуючи певні методи аналізу, визначають концентрації речовини, що досліджується через різні проміжки часу. Для того, щоб концентрація речовини не змінилася під час взяття проби і проведення аналізу, реакцію загальмовують («заморожують») – охолоджують реакційну суміш, вводять спеціальні реактиви і т.ін. Існує багато різних способів визначення порядку, найбільш поширені з яких:

1. *Метод графічного підбору.* Для реакції першого порядку виконується лінійна залежність в координатах логарифм концентрації – час. Для реакцій другого порядку, така залежність спостерігається у координатах $1/(a-x) - t$, а для реакцій n-го порядку пряма виходить у координатах $1/(a-x)^{n-1} - t$. Таким чином, використовуючи отримані в експерименті значення концентрації у різні моменти часу, будують графіки у тих чи інших координатах до отримання лінійної залежності.

2. *Метод аналітичного підбору рівняння* полягає у тому, що проводяться розрахунки константи швидкості шляхом підстановки експериментальних даних у різні кінетичні рівняння. Якщо рівняння вибране правильно, константа швидкості повинна залишатися сталою у межах помилок експерименту незалежно від часу; систематичний хід константи швидкості свідчить про те, що рівняння вибране неправильно.

3. *Визначення порядку за періодом напівреакції.* Співвідношення між порядком реакції та періодом напівреакції показано у формулі (*).

Співвідношення між концентраціями речовини та періодами напівреакції має вигляд:

$$\frac{\tau'_{1/2}}{\tau''_{1/2}} = \frac{(C'')^{n-1}}{(C')^{n-1}}$$

Побудувавши графік у даних координатах: $\lg \tau_{1/2} - \lg a$ (рис. 1), за тангенсом кута нахилу прямої визначають порядок реакції.

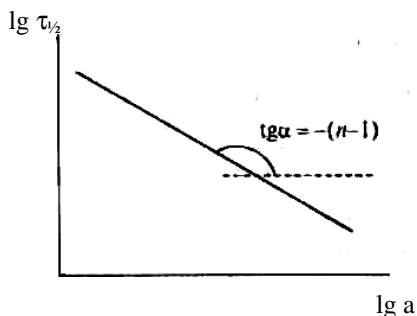


Рис. 1. Визначення порядку реакції за періодом напівреакції

4. *Графічний метод визначення порядку реакції.* Швидкість реакції n-го порядку за даною речовиною дорівнює:

$$v = kC^n$$

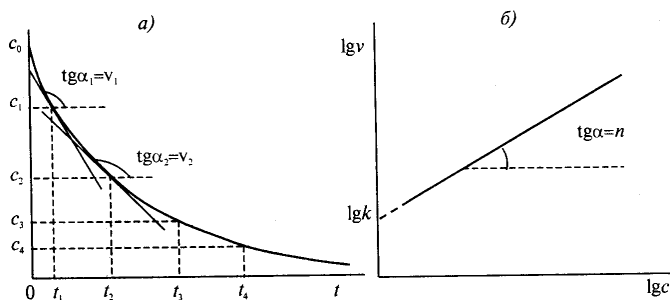
$$\lg v = \lg k + n \lg C$$

де C – поточна концентрація реагуючої речовини.

Для визначення порядку спочатку будують графік залежності концентрація – час.

Проводячи дотичні до кривої у точках, відповідних різним моментам часу τ_1, τ_2, \dots , знаходять за тангенсом кута нахилу дотичних швидкості реакції v_1, v_2, \dots у ці моменти часу (рис.2а). Потім логарифми швидкостей відкладають як функції логарифмів відповідних концентрацій C_1, C_2, \dots відповідно до кінетичного рівняння це повинна бути пряма, тангенс кута нахилу якої дорівнює порядку реакції, а відрізок, що відсікається на осі ординат - логарифму константи швидкості (рис. 2б).

Існують також інші методи визначення порядку реакцій. Для надійного визначення



цієї величини звичайно необхідно використати декілька методів.

Рис: 2б. Визначення порядку реакції графічним методом:

а) знаходження швидкості;

б) знаходження порядку і константи швидкості