

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ГЛАВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Курс лекций (МТФ, 2 курс)
Тимакова Евгения Владимировна

ЛЕКЦИЯ 4

ЛЕКЦИЯ 4

- 1) Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса.
- 2) Теории химической кинетики: ТАС и ТАК.
- 3) Методы определения порядка реакции.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

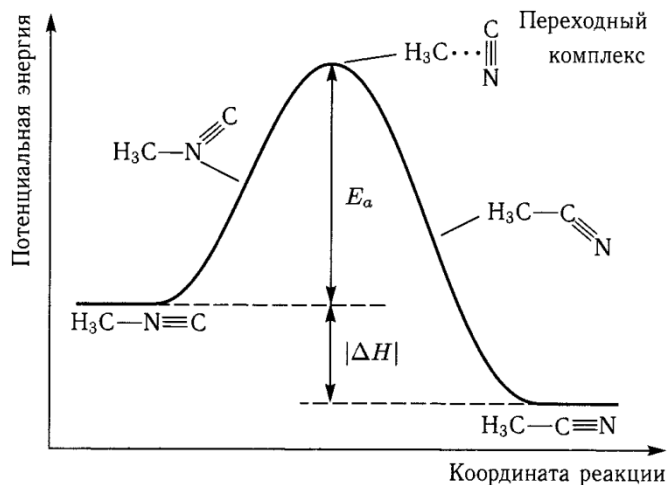
Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры, т.к. при этом возрастает энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении произойдет химическое превращение. Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения – **правило Вант-Гоффа** и **уравнение Аррениуса**.

Правило Вант-Гоффа заключается в том, что при нагревании на 10°C скорость большинства химических реакций увеличивается в 2 ÷ 4 раза. Математически это означает, что скорость реакции зависит от температуры степенным образом:

$$\frac{r(T_2)}{r(T_1)} = \gamma^{\frac{(T_2 - T_1)}{10}}$$

Применимо только в очень ограниченном интервале температур!

$$k(T) = A \exp \left[-\frac{E_A}{RT} \right]$$

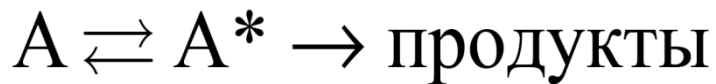


Энергетическая кривая реакции изомеризации метилизоцианида.

A – **предэкспоненциальный множитель**, который не зависит от температуры (**доля активных молекул, энергия которых превышает E_A**), а определяется только видом реакции; **E_A – энергия активации**, которую можно охарактеризовать как некоторую пороговую энергию, характеризующую высоту энергетического барьера на пути реакции. Энергия активации также не зависит от температуры.

ВЫВОД УРАВНЕНИЯ АРРЕНИУСА

В реакцию вступают не все молекулы, а только активные (A^*), причем между активными и обычными молекулами существует равновесие, а продукты образуются из активных молекул необратимо:



Активные молекулы образуются из обычных при поглощении энергии E_A . Константа скорости превращения активных молекул в продукты (обозначим ее k_2), по Аррениусу, не зависит от температуры. Роль температуры, таким образом, сводится только к сдвигу равновесия $A \leftrightarrow A^*$ в ту или иную сторону.

Скорость реакции определяется концентрацией активных молекул: $r = k_2[A^*]$

В условиях равновесия между A и A^* эту концентрацию можно выразить через константу равновесия:

$$[A^*] = K_c[A]$$


$$r = k[A] \Rightarrow k = K_c k_2$$

С учетом того, что k_2 – величина постоянная, температурная зависимость константы скорости определяется уравнением изохоры Вант-Гоффа для константы равновесия:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

ΔU – тепловой эффект реакции активации $A \rightarrow A^*$ при постоянном объеме, который и называют энергией активации. Интегрируем и обозначая $\Delta U = E_A$, получаем

Энергию активации можно определить как тот избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которой должны обладать молекулы, чтобы они могли вступить в химическую реакцию.

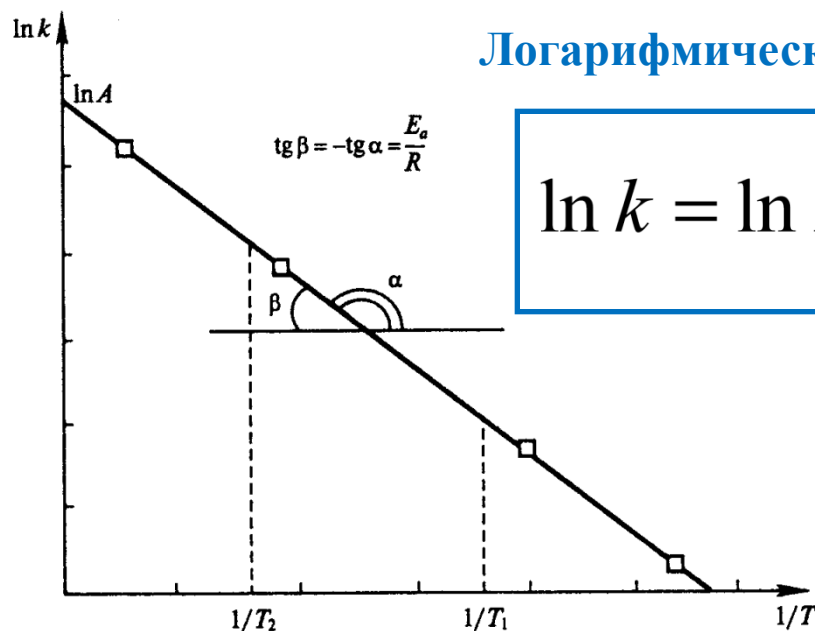
$$k(T) = A \exp \left[-\frac{E_A}{RT} \right]$$

УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА

$$E_A = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Для более точного описания экспериментальных данных:

$$k(T) = AT^m \exp \left[-\frac{E_A}{RT} \right]$$



Логарифмическая форма:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

МЕТОД РАВНЫХ ВЫХОДОВ

Пусть имеется кинетическое уравнение:

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x)$$

x — степень превращения,
 $f(x)$ — неизвестная функция

Время, за которое выход реакции достигнет заданного значения α , находится интегрированием

$$\tau_\alpha = \frac{1}{k(T)} \int_0^\alpha \frac{dx}{f(x)}$$

Интеграл не зависит от температуры, поэтому зависимость τ_α от T имеет аррениусовский вид:

$$\tau_\alpha(T) = \text{const} \cdot \exp \left(\frac{E_A}{RT} \right)$$

Можно найти E_A так же, как это делается для константы скорости

$\alpha = 0.5$ - метод полупревращений

«НОРМАЛЬНЫЕ» ЗНАЧЕНИЯ ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОГО МНОЖИТЕЛЯ В УРАВНЕНИИ АРРЕНИУСА

1. Мономолекулярная реакция: $A \rightarrow X$

Значение предэкспоненциального множителя по порядку величины равен частоте колебаний атомов в молекулах: $A_1 \approx \nu \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

2. Бимолекулярные реакции: $A + B \rightarrow X$

$A_2 = A_1 \cdot V^*$, V^* - реакционный объем.

Приняв характерный размер реакционного объема r^* по порядку величины равным $r^* \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, получаем $V^* \approx (r^*)^3 \approx 10^{-23} \text{ см}^3$.

$$A_2 = A_1 \cdot V^* \approx 10^{13} \cdot 10^{-23} = 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

$$C(\text{моль/л}) = C(\text{см}^{-3}) \cdot 10^3 / N_A = C(\text{см}^{-3}) / 6 \cdot 10^{20}$$


$$\frac{dC_A}{dt} = -k_2 C_A C_B$$

При переходе от измерения концентраций в числе молекул в 1 см^3 к ее измерению в моль/л левая часть уравнения уменьшится в $6 \cdot 10^{20}$ раз, а правая – в $(6 \cdot 10^{20})^2$ раз.

Следовательно, для сохранения равенства между левой и правой частями уравнения надо k_2 умножить на $6 \cdot 10^{20}$, т.е.

$$A_2 [\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}] = 6 \cdot 10^{20} \cdot A_2 [\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}] \approx 6 \cdot 10^{10} \approx 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

3. Тримолекулярные реакции: $A + B + C \rightarrow X$

$$A_3 = A_1 \cdot (V^*)^3 \approx 10^{13} \cdot (10^{-23})^3 = 10^{-33} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1} = (6 \cdot 10^{20})^2 \cdot A_3 [\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}] = 36 \cdot 10^{40} \cdot 10^{-33} = 3 \cdot 10^8 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$$

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Первый порядок в газовой фазе

Реакция	$A, \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$	$7.2 \cdot 10^{12}$	218.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$	$4 \cdot 10^4$	247.5
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_4$	$3.2 \cdot 10^{12}$	200.5
$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 1/2 \text{O}_2$	$4.6 \cdot 10^{13}$	103.5
$\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$	10^{16}	54.4
Циклопропан $\rightarrow$ пропен	$1.5 \cdot 10^{15}$	272.8
$\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{Cl}$	$2 \cdot 10^{13}$	356.2

Второй порядок в газовой фазе

Реакция	$A, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$4 \cdot 10^{13}$	180.5
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	$1.6 \cdot 10^{14}$	165.5
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$9.2 \cdot 10^{13}$	186.4
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	$9.4 \cdot 10^{12}$	112.6
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1.03 \cdot 10^4$	0
$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{BF}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2\text{BF}_3$	$7.9 \cdot 10^{11}$	0
$\text{Br} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HBr} + \text{CH}_3$	$5 \cdot 10^{13}$	76.6
$\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$	$6.9 \cdot 10^{13}$	74.2
$\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$	$2.5 \cdot 10^{13}$	16.3
$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$	$9.5 \cdot 10^{13}$	23.0

Третий порядок в газовой фазе

Реакция	$A, \text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
$2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$	$2.7 \cdot 10^{10}$	5.44
$2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$	$4.6 \cdot 10^9$	15.5
$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$1.0 \cdot 10^9$	-4.7

Реакции между
валентно-
насыщенными
молекулами в
газовой фазе
характеризуются
энергиями
активации 100-200
кДж/моль.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Второй порядок в растворе

Реакция	Растворитель	$A, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2O	$1.4 \cdot 10^{10}$	46.9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$4.3 \cdot 10^{14}$	89.6
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{I}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Br}^-$	H_2O	$1.7 \cdot 10^{13}$	76.6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaI}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$1.5 \cdot 10^{14}$	86.2
$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$	H_2O	$1.5 \cdot 10^{13}$	38.2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+ + \text{Br}^-$	C_6H_6	$2.8 \cdot 10^2$	46.9
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+ + \text{Br}^-$	CH_3COCH_3	$8.5 \cdot 10^3$	49.0

Для большинства реакций в растворе энергия активации составляет 50-100 кДж/моль.

ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Теории химической кинетики рассматривают динамику элементарного акта химической реакции, т. е. дают детальное описание пути реакции и временной эволюции реагентов через переходное состояние в продукты. **Основная практическая задача теорий химической кинетики** – предложить способ расчета константы скорости элементарной реакции и ее зависимости от температуры, используя различные представления о строении реагентов и пути реакции.

ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ

В **теории активных столкновений (ТАС)** скорость бимолекулярной реакции связывают с числом столкновений реагирующих частиц в единицу времени в единице объема. Предполагается, что столкновение приводит к реакции, если выполняются два условия:

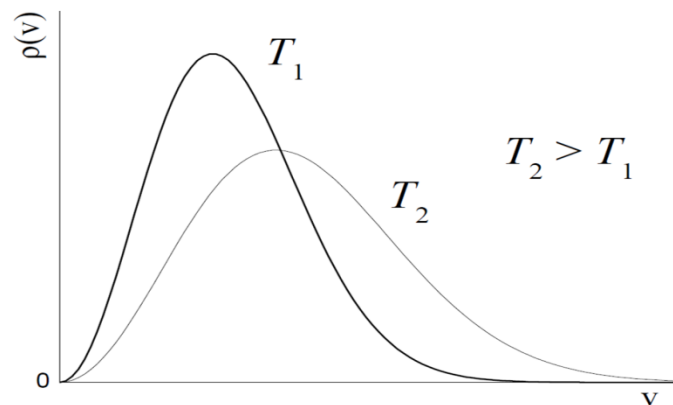
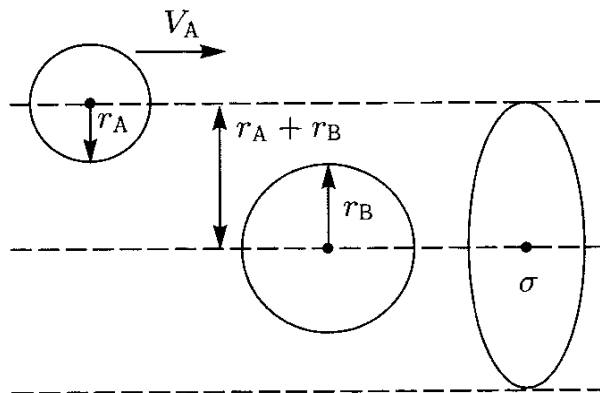
- 1) поступательная энергия относительного движения частиц превышает энергию активации E_A ;
- 2) частицы правильно ориентированы в пространстве относительно друг друга.

В кинетической теории газов получено выражение для **числа двойных столкновений** молекул X с молекулами Y в единицу времени в единице объема:

$$Z_{XY} = \sigma \cdot \left\{ \frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_Y} \right) \right\}^{1/2} n_X n_Y \quad [\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]$$

$$\sigma = \pi(r_X + r_Y)^2$$

Сечение
столкновения
(имеет
размерность
площади)



Средняя скорость
относительного движения частиц
находится из распределения
Максвелла

ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ

Число столкновений при

$n_X = n_Y = 1$ называют

частотой столкновений z_0 :

$$z_0 = (r_X + r_Y)^2 \cdot \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_Y} \right) \right\}^{1/2} \quad [\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}]$$

Для константы скорости
бимолекулярной реакции:

$$k(T) = P \cdot N_A \cdot z_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

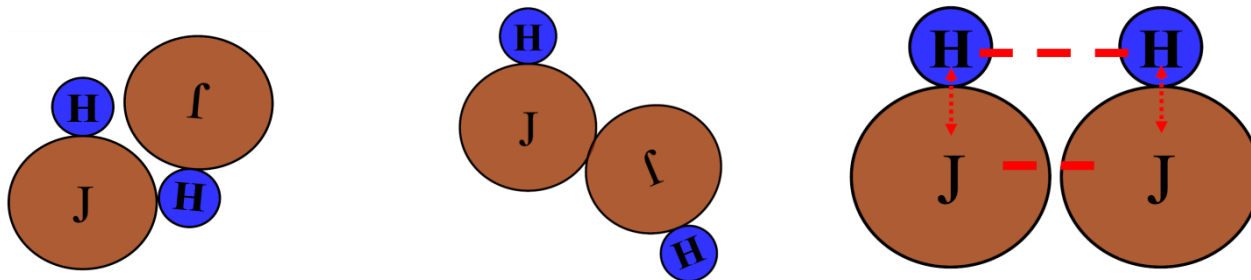
Для скорости бимолекулярной реакции в
рамках теории активных столкновений:

$$r = P \cdot Z \cdot N_A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

P – стерический множитель, Z – число столкновений,
 N_A – постоянная Авогадро, E_A – энергия активации.

Необходимость правильной пространственной ориентации частиц при столкновении учитывают с помощью **стерического множителя P** . Эта величина представляет собой константу, характерную для данной реакции. Для большинства реакций стерический множитель меньше 1.

Вероятность того, что
при столкновении
энергия
поступательного
движения частиц
превысит энергию
активации E_A .



ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ

Температурная зависимость константы скорости имеет вид:

$$k(T) \sim T^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Согласно ТАС, предэкспоненциальный множитель слабо зависит от температуры. **Опытная, или аррениусовская, энергия активации** $E_{\text{оп}}$ связана с истинной энергией активации E_A соотношением:

$$E_{\text{оп}} = E_A + \frac{RT}{2}$$

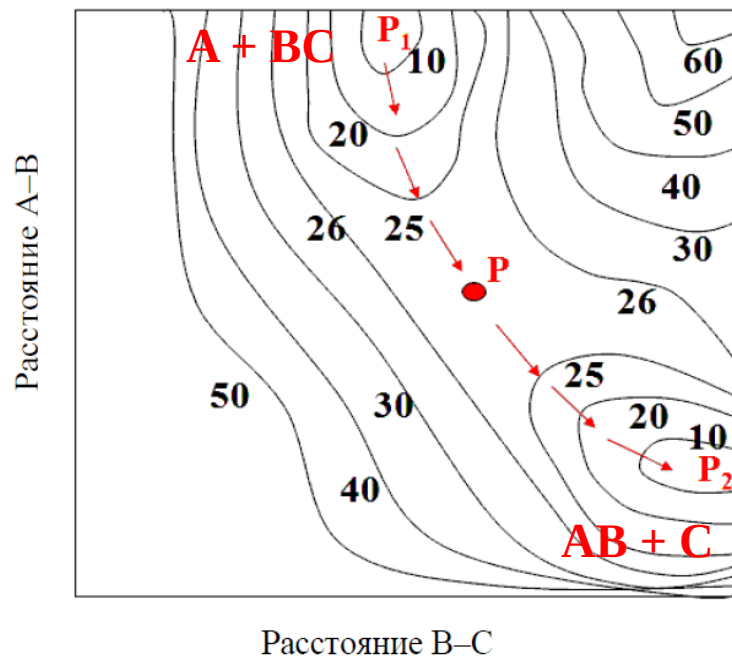
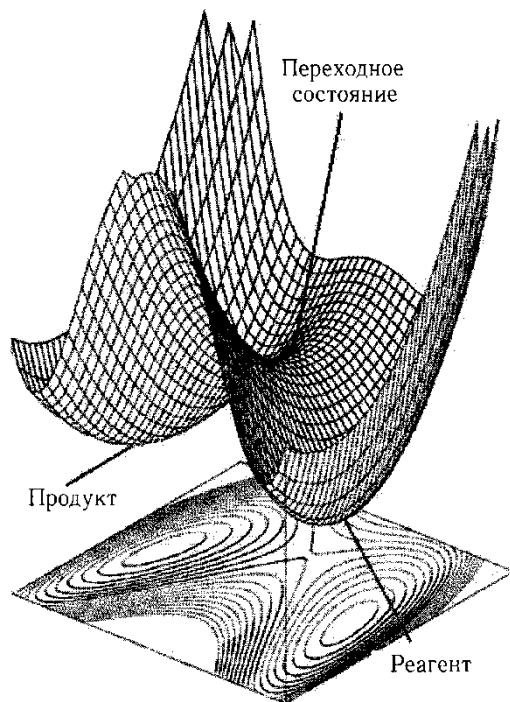
При обычных температурах второе слагаемое составляет всего лишь около $1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, поэтому опытная и истинная энергии активации практически равны.

ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

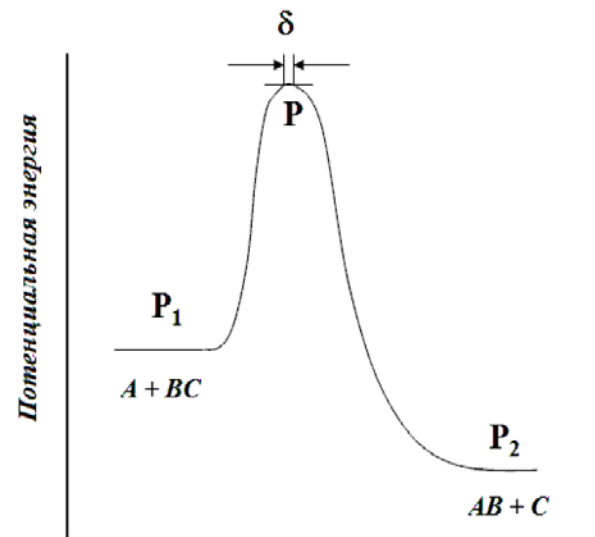
Современные теории химической кинетики основаны на анализе движения ядер по *поверхности потенциальной энергии системы* реагирующих частиц.



Точка Р и соседние с ней участки отвечают области существования активированного комплекса, который отличается от стабильных молекул своей неустойчивостью вдоль пути реакции, изображенного на схеме пунктирной линией.



Карта поверхности потенциальной энергии



Профиль пути реакции
Одномерную кривую, характеризующую путь с наименьшей энергией, по которому происходит реакция, называют *координатой реакции*. Сечение поверхности вдоль этой кривой дает профиль потенциальной энергии для реакции на котором имеется максимум.

ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

В теории активированного комплекса (ТАК) элементарную реакцию рассматривают как одномерное поступательное движение по координате реакции. Элементарную реакцию представляют как мономолекулярный распад активированного комплекса по схеме:



- ✓ Между реагентами и активированным комплексом существует квазиравновесие, поэтому концентрацию активированных комплексов можно выразить через термодинамическую константу равновесия.
- ✓ Основное уравнение теории активированного комплекса – **уравнение Эйринга**:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot K_c^\ddagger$$

k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, $K_c^\ddagger$ – константа равновесия образования активированного комплекса, выраженная через молярные концентрации (в моль·л⁻¹).

В бимолекулярной реакции из двух молекул газа образуется одна молекула активированного комплекса, поэтому

$$K_c^\ddagger = \frac{RT}{p^\circ} \cdot K_p^\ddagger \rightarrow$$

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^\circ} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^\circ} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$

Для бимолекулярных реакций энтропийный фактор $\exp(\Delta S^\ddagger/R)$ интерпретируют как стерический множитель P из теории активных столкновений.

Энтальпия активации связана с опытной энергией активации следующим образом:

$$\Delta H^\ddagger = E_{\text{оп}} - 2RT$$

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

1. Способ подстановки

Этот способ, как правило, используется для определения только целочисленных порядков реакции.

Аналитическая форма решения

В интегральное кинетическое уравнение констант скоростей реакций 1-го, 2-го или 3-го порядка подставляют опытные данные для концентрации реагирующих веществ:

$$k_I = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} \quad k_{II} = \frac{1}{t} \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0 [A]}$$

$$k_{III} = \frac{1}{t} \frac{[A]_0^2 - [A]^2}{2[A]_0^2 [A]^2}$$

Если расчетные значения констант скоростей по одному из этих уравнений остаются постоянными, то это означает, что *реакция является реакцией данного порядка*.

Графический вариант решения

Для 0 порядка:

$$[A] = [A]_0 - kt;$$

Для 1 порядка:

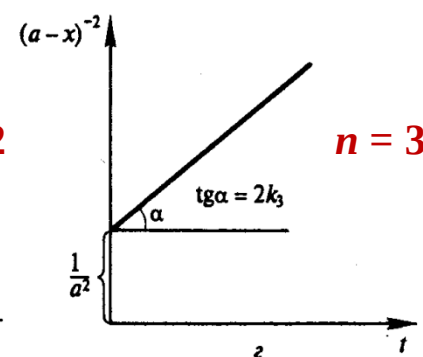
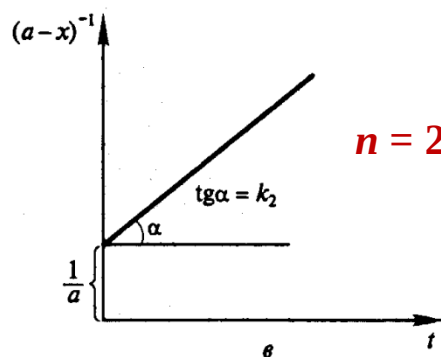
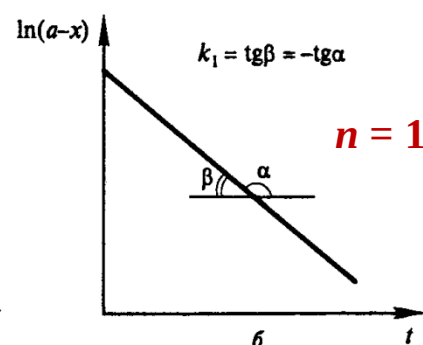
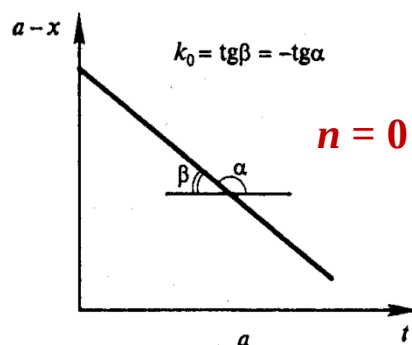
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt;$$

Для 2 порядка:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt;$$

Для 3 порядка:

$$\frac{1}{[A]^2} = \frac{1}{[A]_0^2} + 2kt.$$



МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

2. Метод Оствальда–Нойеса

Используют зависимость от начальной концентрации периода превращения τ_α исходного вещества на определенную долю α .

$$\tau_\alpha = \frac{1}{k \cdot n \cdot (n-1) \cdot a^{n-1}} \left(\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right)$$

Соответственно, отношение периодов τ_α для двух начальных концентраций a_1 и a_2 равно:

$$\frac{(\tau_\alpha)_2}{(\tau_\alpha)_1} = \frac{a_1^{n-1}}{a_2^{n-1}}$$

После
логарифмирования
получаем

$$\ln \frac{(\tau_\alpha)_2}{(\tau_\alpha)_1} = (n-1) \ln \frac{a_1}{a_2} \quad \text{или} \quad n = 1 + \frac{\ln \frac{(\tau_\alpha)_2}{(\tau_\alpha)_1}}{\ln \frac{a_1}{a_2}}$$

*Графический
вариант
метода*

$$\ln \tau_\alpha = \ln \left(\frac{1}{k \cdot n \cdot (n-1)} \cdot \frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right) - (n-1) \ln a$$

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

3. Определение порядка реакции по периоду полураспада

Метод основан на определении времени, в течение которого концентрация или количества исходных веществ в ходе реакции уменьшаются в два раза ($c_x = c_0/2$).

Аналитическая форма решения

Период полураспада для реакции n -го порядка равен:
$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)c_0^{n-1}} = \frac{\text{const}}{c_0^{n-1}}$$

Прологарифмировав данное уравнение и записав его для двух опытов с разными начальными концентрациями компонентов, получаем:

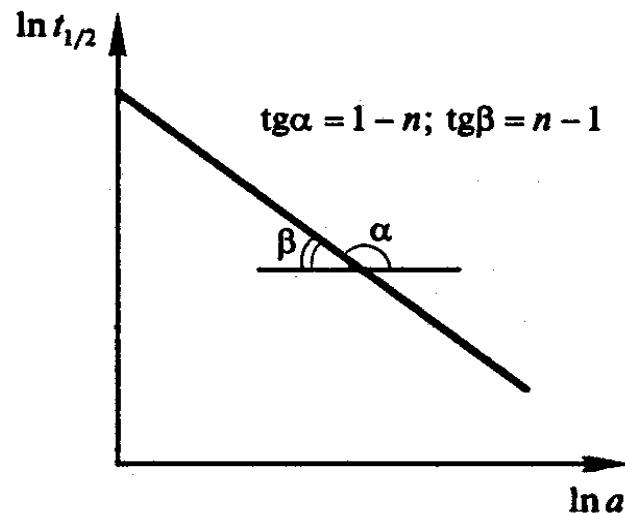
$$n = \frac{\ln t_{1/2}'' - \ln t_{1/2}'}{\ln c_0' - \ln c_0''} + 1$$

$$k = \frac{2^{n-1} - 1}{t_{1/2}(n-1)c_0^{n-1}}$$

Графический вариант решения

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{k_n(n-1)} - (n-1) \ln a$$

Время полупревращения реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации исходного вещества!



МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Впервые предложен Вант-Гоффом.

Метод основан на численном определении скорости реакции, которое возможно при переходе от бесконечно малых приращений концентрации и времени к конечным приращениям. Тогда получим следующее приближенное выражение для каждого интервала времени протекания реакции:

$$v = -\frac{dc}{dt} \approx -\frac{\Delta c_i}{\Delta t_i} \approx k\bar{c}_i^n$$

$\Delta c_i = c_{i+1} - c_i$ — изменение концентрации вещества за период времени

$\Delta t_i = t_{i+1} - t_i$

$$\bar{c}_i = \frac{c_{i+1} + c_i}{2}$$

— средняя за данный промежуток времени концентрация реагирующего вещества

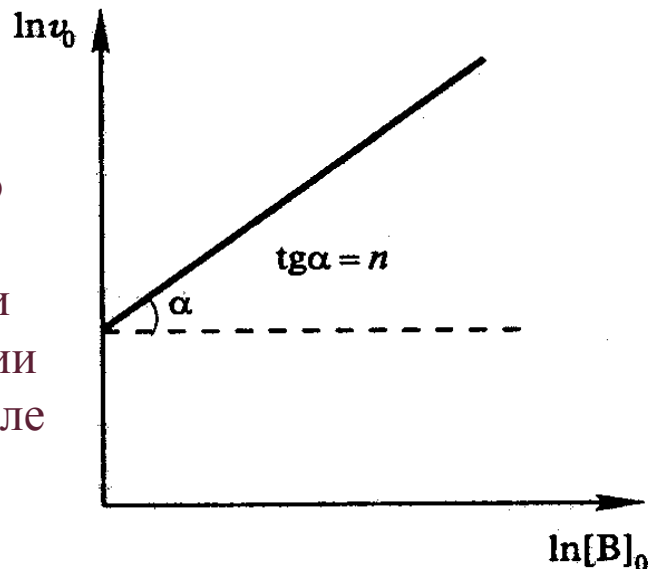
Аналитическая форма решения

$$n = \frac{\ln(-\Delta c_1 / \Delta t_1) - \ln(-\Delta c_2 / \Delta t_2)}{\ln \bar{c}_1 - \ln \bar{c}_2}$$

Графический вариант решения

$$\ln \frac{-\Delta c_i}{\Delta t_i} = \ln k + n \ln \bar{c}_i$$

$\ln(-\Delta c_i / \Delta t_i)$ — это логарифм средней скорости протекания реакции на данном интервале времени



МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

МЕТОД ИЗОЛИРОВАНИЯ ОСТВАЛЬДА МЕТОД ПОНИЖЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Суть метода состоит в том, что зависимость скорости реакции от начальной концентрации одного из реагентов (например, А) изучают при большом избытке второго реагента. В таком случае концентрация реагента В в течение реакции остается практически постоянной:

$$r = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta} \Rightarrow r = k^{*}[A]^{\alpha} \Rightarrow k^{*} = k[B]^{\beta}$$

Порядок реакции α по веществу А находят одним из рассмотренных выше методов. Затем аналогичным образом определяют порядок реакции β по веществу В. Можно также определять порядки реакции сразу по обоим реагентам. Для этого в уравнение

$$\ln r = \ln k + \alpha \cdot \ln[A] + \beta \cdot \ln[B]$$

подставляют значения скорости при разных значениях концентраций обоих реагентов и определяют порядки реакции α и β с помощью компьютерного регрессионного анализа.