

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Jiří Mollin; František Grambal

Вклад к определению порядка реакции и идентификации осложнении в случае,
что реакция не является строго изолированной

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
12 (1972), No. 1, 349--354

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119995>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1972

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra fyzikální chemie přírodovědecké fakulty University Palackého v Olomouci
Vedoucí katedry: RNDr. Jiří Molin, C.Sc.*

ВКЛАД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ОСЛОЖНЕНИЙ В СЛУЧАЕ, ЧТО РЕАКЦИЯ НЕ ЯВЛЯЕТСЯ СТРОГО ИЗОЛИРОВАННОЙ.

ИРЖИ МОЛИНИ, ФРАНТИШЕК ГРАМБАЛ

(Поступило в редакцию 31. мая 1971)

Основные проблемы кинетического изучения химических реакций это задачи формальной кинетики, решение которых позволяет с одной стороны формулировку реакционных механизмов, с другой стороны подбор оптимальных условий для промышленного использования теоретических знаний. Первой из задач формальной кинетики является запись кинетических уравнений в дифференциальной форме. Сложность этой задачи зависит от механизма реакции. Полностью она решена только в простейших случаях изолированных реакций.

Для определения порядка изолированной реакции литература¹⁾ советует сравнение периодов распада реакции при различных начальных концентрациях реагирующей смеси, что приводит к выражению:

$$\log \frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = (n - 1) \log \frac{c'_0}{c_0} \quad (n \neq 1) \quad (1)$$

или для одной концентрации реакционной смеси к выражению:

$$\frac{t_{3/4} - t_{1/2}}{t_{1/2}} = 2^{n-1} \quad (n \neq 1) \quad (2)$$

В последнее время были разработаны два метода, причем метод Казрагиса^{2,3)} применим для определения порядка реакции в тех случаях, когда анализ системы производится непрерывно и кинетическому анализу соответствует непрерывная кривая.

Второй метод, разработанный Токаревым⁴⁾ основан на обобщении метода периода распада на общее дробное время t_r , необходимое к расходу r . a количества исходного вещества a .

Существуют ли две данные r_1 и r_2 , подчиняющиеся условию

$$\begin{aligned} r_1 &= 1 - p \\ r_2 &= 1 - p^2 \end{aligned} \quad (0 < p < 1)$$

потом решением уравнения

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

получим выражение

$$n = 1 - \frac{\log \frac{t_{r_2} - t_{r_1}}{r_1}}{\log p} \quad (n \neq 1) \quad (3)$$

из которого можно рассчитать n при удобно подобранных данных p в искомой области кинетической кривой. Для обычного применения этого метода надо составить таблицу одинаковых r для различных p , упрощающую трудные расчеты при применении этого метода на одинаковые случаи. В следующей таблице поставлены данные r для $p = 1/2, 2/3, 3/4, \dots, 19/20$. Эти данные показывают уменьшение концентрации a в процентах со временем. Отсчетом соответствующей данной t_r из кинетической кривой и подставлением в уравнение (3) можно определить порядок реакции n .

Из таблицы ясно, что использование периода распада ($p = 1/2$) будет выгодно тогда, если хотим следить за окончательным фазисом реакции, но нельзя захватить искажения кинетической кривой вызванные тем, что реакция не является строго изолированной. Для кинетических изменений в начальных фазисах реакции наоборот очень хорошо подходят данные p расположенные вблизи $1/p = 14/15, \dots, 19/20$, позволяющим очень точное следение за начальным ходом реакции.

Математическая обработка проблемы связанная с определением порядка реакции всегда просто, если степень реакции p меняется в два раза. Таким образом можно просто овладеть расчетом для n для данных $p \cdot p^2, p^4, p^8$ итд. Из таблицы ясно, что можно подробно следить за реакцией примерно до 30% понижения концентрации исходного вещества выбором p , которое вблизи 1 и окончательный фазис реакции, когда понижение концентрации примерно 75% и большим выбором $p = 1/2$, позволяет ли это использованный аналитический метод, но за средней частью кинетических кривых от 30% до 75% понижения концентрации можно следить только через большие концентрационные скачки.

Однако определение реакционного порядка является только первой задачей реакционной кинетики, на основе которого проводят запись дифференциальных уравнений и всей математической обработки системы, причем реакционный механизм бывает неизвестен. Поэтому случается, что корректных методов только для применения к изолированным реакциям, будет использовано тоже для обработки систем, не бегущим изолированной реакцией, чем могут возникнуть неприятные ошибки. Поэтому надо всегда очень критично обсуждать полученные результаты и определять реакционный порядок не только при помощи уравнения (1), но тоже при помощи уравнения (3) и только тогда, когда оба уравнения дают практически одинаковые результаты, можно приписать реакции характер изолированной с точно определенным порядком.

Эту действительность иллюстрируем на следующих примерах:

1) Для комплексной реакции типа:



Зреагированное количество при использовании дробного времени.

t	1/2	2/3	3/4	4/5	5/6	6/7	7/8	8/9	9/10	10/11	11/12	12/13	13/14	14/15	15/16	16/17	17/18	18/19	19/20
t ₁	50,00	33,33	25,00	20,00	16,64	14,28	12,50	11,11	10,00	9,09	8,33	7,69	7,24	6,67	6,25	5,88	5,66	5,26	5,0
t ₂	75,00	55,56	43,75	36,00	30,56	26,53	23,44	20,88	19,00	17,36	15,97	14,79	13,78	12,81	12,11	11,42	10,81	10,25	9,75
t ₃	87,50	70,37	57,81	48,80	42,13	37,03	33,01	29,77	27,10	24,87	22,97	21,35	19,93	18,70	17,60	16,63	15,76	14,97	14,26
t ₄	93,75	80,25	68,36	59,04	51,77	46,02	41,38	37,57	34,39	31,70	29,39	27,40	25,46	24,41	22,75	21,53	20,44	19,45	18,55
t ₅	96,87	86,83	76,27	67,23	59,81	53,73	48,71	44,51	40,95	37,91	35,28	32,98	30,96	29,18	27,58	26,15	24,86	23,69	22,62
t ₆	98,44	91,22	82,20	73,79	66,50	60,34	55,12	50,67	46,86	43,55	40,67	38,18	35,99	33,90	32,11	30,49	29,03	27,71	26,46
t ₇	99,61	96,10	89,99	83,22	76,74	70,86	65,64	61,03	56,94	53,25	50,15	47,48	45,11	42,90	40,83	38,89	37,03	35,31	33,71
t ₈	99,90	98,27	94,57	89,26	83,85	78,59	73,69	69,23	65,16	61,44	58,11	55,08	52,35	49,84	47,56	45,46	43,53	41,76	40,13

Степень дробного времени

можно вывести уравнение:

$$\frac{A}{A_0} = -\frac{q_2 + k_1}{q_1 - q_2} \cdot e^{q_2 t} + \frac{q_1 + k_1}{q_1 - q_2} \cdot e^{q_1 t} \quad (5)$$

где $q_{1,2} = \frac{-\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4\beta}}{2}$, $\alpha = k_1 + k_2 + k_3$, $\beta = k_1 \cdot k_3$

Из уравнения (5) вытекает, что период распада не является функцией начальной концентрации и тогда использование уравнения (1) для определения реакционного порядка ведет к представлениям реакции первого порядка. Наоборот использование метода Казаргиса ведет к сведению, что порядок реакции меняется с временем течения реакции.

Изберем ли $k_1 = k_2 = k_3 = 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ получим применением метода Казаргиса эти данные

для 2000 сек	$n = 1,97$
4000 сек	1,5
6000 сек	1,36
8000 сек	1,33

При помощи уравнения (3) и первых времен для $p = 9/10$ и $p = 1/2$ получим данные:

$p = 9/10$	$n = 1,83$
	2,26
	2,12
$p = 1/2$	1,74
	1,18

Здесь видно, что реакцию можно считать до 75% понижения концентрации реакцией второго порядка в рамках экспериментальных ошибок. Общий случай уравнения (4) является моделью нуклеофильного присоединения, протекающего в избытке нуклеофильного реактива, когда может случиться:

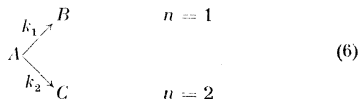
$$k_3 \gg k_1, k_2$$

и реакция протекает по уравнению первого порядка, или изменением реакционных условий

$$k_3 \sim k_1 \sim k_2$$

и реакция протекает в рамках экспериментальных ошибок по второму порядку. В таком случае для толкования реакционного механизма всегда важно использование зависимости периода распада от исходной концентрации по уравнению (1). Изменения реакционного порядка в некоторых случаях действительно наблюдались и без толкования показаны в литературе^{5,6}.

2) Для параллельной реакции типа:



можно писать уравнение

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A + k_2 A^2 \quad (7)$$

после интегрирования получим

$$\ln \frac{A_0 \left(\frac{k_1}{k_2} + A \right)}{A \left(\frac{k_1}{k_2} + A_0 \right)} = k_1 t \quad (8)$$

Если возьмем $k_1 = 10^{-4}$ сек $^{-1}$, $k_2 = 10^{-2}$ л. моль $^{-1}$ сек $^{-1}$, то получим для $A_0 = 10^{-3}$ моль/литр кривую практически совпадающую с кривой реакции первого порядка. Для определения порядка при помощи уравнения (1) для $A_0 = 10^{-3}$ моль/литр и $A_0 = 10^{-2}$ моль/литр найдем $n = 1,20$, значит данную очень близкую первому порядку. Использование метода Казрагиса^{2,3}) для $A_0 = 10^{-2}$ моль/литр найдем данные

для = 3000 сек	n = 1,65
5000 сек	1,46
6000 сек	1,51
7000 сек	1,50
8000 сек	1,42

Если используем уравнение (3) и первые времена для $p = 9/10$, получим:

$$n = 0,46 \\ 2,19 \\ 1,19$$

Заклучение.

Из вышеуказанного вытекает, что определение порядка реакции проблема, которая может при неудовлетворительном решении довольно осложнить следующую последовательность и толкование результатов. Из показанных методов не имеет ни один преимущество перед остальными методами, так как только в случае, что все показанные методы дают сходные результаты, можно сказать, что реакция изолированная и при помощи определенного общего порядка реакции и порядка по одинаковым реакционным частям, обработать проблему с точки зрения формальной кинетики с удовлетворительной уверенностью и точностью.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. C. Jungers a kol.: Chemická kinetika, ČSAV, Praha 1963, str. 129.
- [2] Kazragis A. P.: Ž. fiz. chim. 40, 1220 (1966).
- [3] Kazragis A. P.: Ž. fiz. chim. 43, 760, (1969).
- [4] Tokarev D., Valčeva E., Valčev V., Nejčova K.: Dokl. bolg. Akad. nauk 20, 1169 (1967).
- [5] Schoonen R. L., Jayaraman H., Kerschner L.: J. Am. Chem. Soc. 88, 3373 (1966).
- [6] Schoonen R. L., Jayaraman H., Kerschner L.: Tetrahedron Letters 1966, 497.

SHRnutí

**PŘÍSPĚVEK K URČENÍ ŘÁDU REAKCE A IDENTIFIKACE
KOMPLIKACÍ V PŘÍPADĚ, ŽE REAKCE NENÍ PŘÍSNĚ
IZOLOVANÁ**

JIRÍ MOLLIN, FRANTIŠEK GRAMBAL

Byla sestavena tabulka potřebná pro stanovení reakčního řádu metodou obecných zlomkových časů. Na příkladech bylo ukázáno, že použití jedné z metod pro určování reakčního řádu je nedostatečné a že teprve shodné výsledky všech metod zaručují izolovaný charakter reakce.

SUMMARY

**A CONTRIBUTION TO DETERMINATION OF THE
REACTION ORDER AND IDENTIFICATION OF COMPLICATIONS
IN CASE THE REACTION IS NOT OF THE SIMPLE
ORDER**

JIRÍ MOLLIN, FRANTIŠEK GRAMBAL

A table was constructed necessary for determination of the reaction order by means of the method of the general fragmentary times. It is shown by examples that an application of only one method for determination of the reaction order cannot be sufficient and only identical results of all methods may guarantee the character of the simple order reaction.

ZUSAMMENFASSUNG

**BEITRAG ZUR FESTSTELLUNG
DER REAKTIONSORDNUNG UND ZUR IDENTIFIKATION
DER KOMPLIKATIONEN FALLS DIE REAKTION EINEN
GENAU EINSEITIGEN ABLAUF NICHT BESITZT**

JIRÍ MOLLIN, FRANTIŠEK GRAMBAL

Es wurde eine Tabelle zusammengestellt, welche für die Feststellung der Reaktionsordnung durch die Methode allgemeiner Bruch-Zeiten notwendig ist. An Beispielen wurde demonstriert, dass Anwendung von nur einer der Methoden zur Feststellung der Reaktionsordnung nicht genügt und erst übereinstimmende Ergebnisse aller Methoden den einseitigen Charakter der Reaktion verbürgen.