

Существуют различные методы определения порядка реакции.

Первым и наименее интересным является подстановка экспериментальных данных в какое-либо из известных уравнений.

Более надежным представляется способ обработки опытных данных, основанный на анализе приведенных выше кинетических уравнений. Определить порядки по всем веществам сразу практически невозможно. Обычно поступают следующим образом. Все вещества, кроме одного, берут в избытке, величина которого зависит от желаемой точности обработки результатов (можно принять нулевой порядок по этим веществам и определить порядок для одного из участников реакции, количество которого относительно мало). Или, предполагая определенную стехиометрию реакции, задают исходные концентрации в соотношениях стехиометрических коэффициентов. В этом случае определяют суммарный порядок реакции. Однако в реальных экспериментах стехиометрия точно неизвестна, поэтому чаще пользуются первым способом и скорость реакции вычисляют по уравнению

$$r = k_{эф} [A]^n.$$

При этом в значение  $k_{эф}$  кроме собственно константы скорости входят и концентрации других, кроме А, веществ, взятых в избытке.

Рассмотрим способ определения порядка реакции по скоростям превращения (метод Вант-Гоффа). Из общего выражения для скорости реакции запишем

$$\ln r = \ln \left( - \frac{\Delta c}{\Delta t} \right) = \ln k + n \ln c.$$

Определив скорости и концентрации при двух разных значениях  $t$ , получим выражение  $n = \ln \left\{ (\Delta c' / \Delta t) / (\Delta c'' / \Delta t) \right\} / \ln (c' / c'')$ .

Вариантом этого метода является использование начальных скоростей, но ошибка в данном случае будет еще больше, т.к. в силу экспериментальных трудностей реально невозможно, как правило, определить время начала опыта.

Удобным является использование полученных ранее формул для времени полупревращения. В общем случае  $\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)c_0^{n-1}}$ .

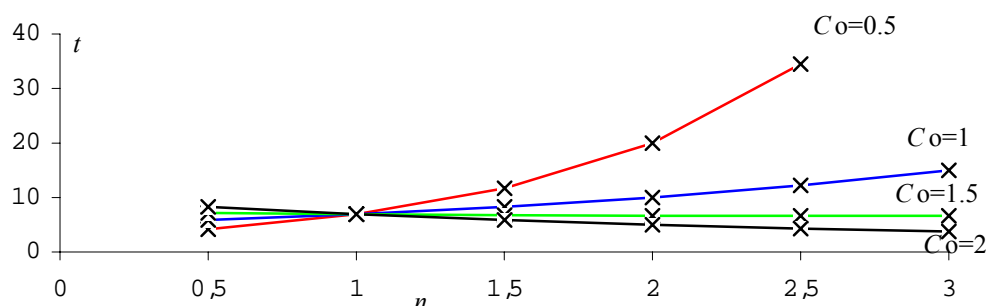
Если определить время полупревращения при разных начальных концентрациях (вспомним, что для реакции 1-го порядка оно не зависит от начальной концентрации), то можно использовать уравнение

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \left[ \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} \right] - (n-1) \ln c_0,$$

или сравнить результаты вычисления при двух значениях  $c_0'$  и  $c_0''$ :

$$n = 1 + \frac{\ln \left( t_{1/2}' / t_{1/2}'' \right)}{\ln \left( c_0'' / c_0' \right)}.$$

Значения периода полупревращения для реакций разных порядков при разных начальных концентрациях и одной и той же константе скорости ( $t = \tau_{1/2} k$ ) приведены на рисунке ниже.



#### Метод Освальда-Нойеса.

Когда время полупревращения велико, можно пользоваться более общим методом, определяя порядок реакции по времени достижения определенной доли превращения ( $p$ )

$$n = 1 + \frac{\ln\left(\frac{t'_p}{t''_p}\right)}{\ln\left(\frac{c''_0}{c'_0}\right)}.$$

Пример. Сопоставим времена превращения исходного вещества в реак-

циях разного порядка при одной начальной концентрации, равной 1, и равных по абсолютной величине константах скорости. Соотношения будут выглядеть следующим образом

распад на / порядок	0	1	2
1/3	0,33	0,40	0,50
1/2	0,50	0,69	1,00
2/3	0,66	1,10	2,00

Очевидно, что при малых степенях превращения невозможно достигнуть большой точности в определении порядков реакции.

Пользуясь аналитическими формулами для реакций разных порядков часто используют таблицу выражений для времени превращения на определенную часть и их соотношений.

превращение на 1/ p	порядок			
	1	2	3	n
$t_{1/2} / t_i$	2,4	3	3,86	$(2^{n-1} - 1) / [(4/3)^{n-1} - 1]$
$t_{1/2} / t_{1/3}$	1,7	2	2,4	$(2^{n-1} - 1) / [(3/2)^{n-1} - 1]$
$t_{1/2} / t_s$	0,5	0,33	0,2	$(2^{n-1} - 1) / [4^{n-1} - 1]$

#### Метод Эмануэля.

Представим для реакции любого порядка кинетическое уравнение в виде

$$r = k[A]^n.$$

Решение его будет иметь вид ( $c$  - концентрация реагирующего вещества):

$$kt = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right). \text{ Обозначим } \left( \frac{c}{c_0} \right)^{n-1} = z. \text{ Тогда } ktc_0^{n-1} = \left( \frac{1}{n-1} \right) \left( \frac{1}{z} - 1 \right).$$

Очевидно, что времена превращения до достижения определенного значения  $z$  относятся как  $\frac{t''}{t'} = \frac{1/z'' - 1}{1/z' - 1}$ . Если подобрать значение времени так, что  $c'' = (c')^2$  или  $z'' = (z')^2$ , то

$$\text{получим } \frac{t''}{t'} = 1 + \frac{1}{z'} = 1 + \frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}}, \text{ где } \alpha = \frac{c_0 - c}{c_0} - \text{степень превращения. Удобная фор-}$$

мула получается для определения порядка по соотношению превращения на 1/2 и 3/4:

$$n = 1 + \frac{\ln \left( \frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} - 1 \right)}{\ln 2}. \text{ Другими такими соотношениями могут быть превращения на 88,889}$$

и 66,667 процентов, 84 и 60, 55,556 и 33,333.

Для определения порядка иногда удобно использовать номограммы. Рассмотрим реакцию типа  $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \sum P$ . Для построения номограмм вводят безразмерные параметры  $x = \frac{c}{c_0}$  и  $\tau = k' c_0^{n-1} t$ , причем  $k' = k \nu_A c_{B_0}$ , если вещество  $A$  берут в заметно меньшем

количестве при определении порядка по веществу  $A$ , или  $k' = k \nu_A \left( \frac{\nu_A}{\nu_B} \right)^{\nu_B}$ , если вещества  $A$

и  $B$  берут в стехиометрическом соотношении для определения общего порядка реакции.

Тогда получаем  $\frac{dx}{d\tau} = x^n$  и  $\ln x = -\tau$ . А при  $n = 1$   $x = (1 + (n-1)\tau)^{1/(1-n)}$ .

