

С. А. Степанова¹, Г. В. Симонова^{1}*

Сравнительный анализ методов оценки скорости химической реакции

¹Сибирский государственный университет геосистем и технологий, г. Новосибирск,
Российская Федерация
*e-mail: simgal@list.ru

Аннотация. На точность результатов измерений скорости химических реакций существенное влияние могут оказывать как внешние, так и внутренние факторы, которые реализуются в конкретных условиях проведения измерительного эксперимента. К внешним воздействиям принято относить изменение параметров окружающей среды, например, температуры воздуха и его влажности, атмосферного давления. Таким образом, для повышения точности результатов измерений необходимо выявлять, устранять или учитывать искажающие воздействия любого рода. В частности, в данной работе проводится анализ влияния достоверности результатов определения скорости химических реакций при изменении контролируемых параметров, в данном случае – температуры и времени протекания процесса. Проведены измерения и расчет значений погрешности при разных значениях температуры среды и методах контроля скорости реакции. Предложен метод контроля состояния среды на основе изменения ее коэффициента пропуска. Показано, что при использовании объективного метода контроля погрешность определения термического коэффициента реакции уменьшается, но это не приводит к значительному ее снижению, что, возможно, обусловлено тем, что фиксация времени реакции производилась оператором.

Ключевые слова: температурные искажения, погрешность измерения, скорость реакции, коэффициент пропуска, температурный коэффициент

S. A. Stepanova¹, G. V. Simonova^{1}*

Comparative Analysis of Methods for Estimating the Rate of a Chemical Reaction

¹Siberian State University of Geosystems and Technologies, Novosibirsk, Russian Federation
* e-mail: simgal@list.ru

Abstract. The accuracy of the results of measuring the rate of chemical reactions can significantly be influenced by both external and internal factors, which are realized in the specific conditions of the measurement experiment. External influences usually include changes in environmental parameters, for example, air temperature and humidity, atmosphere pressure. Thus, to improve the accuracy of measurement results, it is necessary to identify, eliminate or take into account distorting influences of any kind. In particular, this work analyzes the influence of the reliability of the results of determining the rate of chemical reactions when changing the controlled parameters, in this case the temperature and time of the process. Measurements and calculations of error values are carried out at different ambient temperatures and methods for controlling the reaction rate. It is shown that when using an objective control method, the error in determining the thermal coefficient of the reaction decreases, but this does not lead to a significant decrease, which may be due to the fact, that the reaction time recorded by the operator.

Keywords: temperature distortions, measurement error, reaction speed, transmittance, temperature coefficient

Введение

На достоверность результатов любых измерений могут оказывать влияние различные внешние и внутренние воздействия (факторы): температура окружающей среды, давление, влажность воздуха и др.

Протекание химических реакций всегда сопровождается изменением термодинамического состояния системы и ее компонентного состава. Скорость преобразования одних компонентов в другие определяется скоростью протекания процесса, и этот параметр очень важен при решении многих прикладных задач, поэтому энергетические эффекты и условия протекания реакций изучаются давно и составляют большой раздел физической химии [1–4].

Скорость химической реакции может зависеть как от концентрации вступающих в реакцию веществ, так и, в большой степени, от температуры среды, при которой протекает реакция. В середине 19-го века Вант-Гофф, один из основоположников физической химии, установил закон, по которому реакции замедляются или ускоряются в зависимости от изменения температуры. Каждая реакция обладает определенной энергией активации, благодаря которой данная реакция протекает. Энергия активации определяется активными молекулами, т. е. молекулами с повышенной энергией. С ростом температуры число активных молекул увеличивается, и скорость протекания реакции возрастает. Понижение температуры приводит к обратному эффекту. Согласно зависимости, установленной Вант-Гоффом [2, 3], при возрастании температуры на 10 °С скорости реакций возрастают по уравнению:

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (1)$$

где T_1 и T_2 – температуры среды, для которых определялись скорости реакций;

V_1 и V_2 – скорости реакций при T_1 и T_2 , соответственно;

γ – температурный коэффициент реакции.

Возрастание или замедление скорости реакции при изменении температуры на десять градусов называется температурным коэффициентом реакции. У каждой реакции – свой температурный коэффициент. Но величина этих коэффициентов лежит в пределах от 1,5 до 4,0 и определяется на основе экспериментальных данных или энергетического расчета [2].

Скорость химических процессов важна для многих производств. Заводским технологам необходимо уметь управлять этими скоростями, т. е. необходимо уметь определять температурные коэффициенты интересующих их процессов.

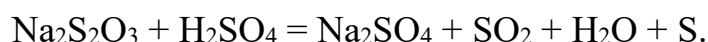
В силу многообразия различных реакций табличные данные температурного коэффициента скорости реакции для большинства из них отсутствуют, или

имеются приблизительные значения, скорее для ориентира, чем для расчета. Поэтому значения таких коэффициентов приходится устанавливать экспериментально. При нескольких значениях температуры, которые выбираются с интервалом в 10 °С, что обусловлено используемым соотношением (1), и измеряется время протекания реакции, т. е. превращения исходных веществ в конечный продукт реакции. Для каждого значения температуры измерения производят несколько раз и находят среднее значение скорости реакции. Отношение скоростей при заданной разности температур позволяет определить температурный коэффициент скорости реакции.

Совпадение полученных коэффициентов по величине, или их очень близкие значения означают точность проведенного эксперимента и правильность полученных результатов. В противном случае эксперимент необходимо повторять. При получении достаточно близких значений коэффициента, как правило, рассчитываются среднеквадратичные отклонения. Однако, процесс определения времени протекания реакции фиксируется по визуальному наблюдению изменения состояния среды: появление осадка, изменение цвета раствора или помутнение среды. Такой подход к получению результатов во многом зависит от опыта оператора и правильной фиксации временного интервала, поэтому следует ожидать заметное снижение погрешности данного способа измерений при замене субъективного определения параметров на объективное [3, 4].

Методы и материалы

В данной работе для определения температурного коэффициента выбрана реакция взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой, протекающая в гомогенной системе:



Как в любой гомогенной системе, реакция протекает по всему объему со скоростью, которую можно определить по времени появления свободной серы в среде, выделяющейся в процессе реакции. Выделяющуюся серу легко обнаружить визуально. Для определения времени реакции использовался цифровой секундомер. Поскольку изменение окраски раствора определялось визуально, как и принято для многих реакций, следует ожидать значительной величины случайной погрешности определяемого коэффициента [5, 6].

Случайная погрешность определялась в соответствии с правилами обработки результатов многократных измерений [7, 8].

Для определения изменения скорости реакции и температурного коэффициента изменение температуры среды задавалось с интервалом 10 °С и определялось по лабораторному термометру. Кюветы со средой располагались в термостате.

Для снижения влияния субъективной погрешности в данной работе использовался оптический метод определения состояния среды на основании изменения ее коэффициента пропускания. Изменение состояния среды, определялось

по изменению коэффициент пропускания, который уменьшался при появлении свободной серы в растворе. Изменение светового потока от теплового излучателя фиксировалось с помощью фотоприемника и цифрового вольтметра. Время определялось с помощью цифрового секундомера по изменению регистрируемого вольтметром сигнала. Результаты измерений повторялись по пять раз при каждой температуре [9, 10].

Результаты

Проблема определения температурного коэффициента реакции состоит в большой доле субъективной компоненты в процессе измерений. Температура является наиболее ощутимым воздействующим фактором для выходного сигнала, как объективного, так и субъективного.

Для уменьшения влияния такого источника погрешности и сравнительного анализа полученных результатов по методам, описанным выше, значения абсолютной случайной погрешности температурного коэффициента скорости реакции Δ приведены в табл. 1 при использовании визуального определения скорости реакции и в табл. 2 при определении термического коэффициента скорости реакции оптическим способом. Здесь ξ – среднеквадратичное отклонение среднего значения коэффициента γ . Для определения абсолютной погрешности коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 составляет 2,78.

Таблица 1

Определение погрешности температурного коэффициента, метод 1

№	Коэфф. γ	Среднее γ	Δ_i^2	Сумма Δ_i^2	ξ	Δ
X_1	1,63	1,60	0,0009	0,0087	0,021	0,058
X_2	1,56		0,0016			
X_3	1,61		0,0001			
X_4	1,55		0,0025			
X_5	1,66		0,0036			

Результаты, представленные в табл. 1, показывают абсолютную погрешность с учетом правил округления окончательного результата 0,06, что соответствует относительной погрешности 3,6 %. Такой результат вполне допустим для этого метода, относительная погрешность которого не должна превышать 5 %.

В табл. 2 представлены результаты определения температурного коэффициента скорости реакции, полученные с помощью оптического метода.

Полученные значения коэффициента скорости мало отличаются от определенных с помощью визуального контроля, абсолютная погрешность получилась немного ниже, но принципиальных отличий, например, на порядок не обнаружилось. Относительная погрешность в этом случае составила 2,7 %.

Определение погрешности температурного коэффициента, метод 2

№	Коэфф. γ	Среднее γ	Δ_i^2	Сумма Δ_i^2	ξ	Δ
X_1	1,67	1,63	0,0016	0,0049	0,0156	0,044
X_2	1,65		0,0004			
X_3	1,61		0,0004			
X_4	1,61		0,0009			
X_5	1,59		0,0016			

Полученные результаты хоть и показали некоторое снижение погрешности, но большой разницы обнаружить не удалось. Такой результат можно объяснить тем, что основная составляющая погрешности формируется в результате фиксации времени изменения сигнала, поскольку это происходит не автоматически и зависит от реакции оператора.

Заключение

В результате исследований были проанализированы различные методы определения температурного коэффициента скорости с целью снижения погрешности определения его значения.

Полученные результаты показали некоторое снижение случайной компоненты погрешности, но эти отличия не превышают 1 %. Полученный результат показывает, что только объективной фиксации изменения состояния среды недостаточно, поскольку фиксации времени реакции производилась оператором.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коровин Н. В. Общая химия. – М. : Высш. шк., 2011. – 496 с.
2. Глинка Н. Л. Общая химия : учеб. пособие. – М. : ХНОРУС, 2011. – 752 с.
3. Хмельницкий Р. А. Физическая и коллоидная химия. – М. : Альянс, 2009. – 400 с.
4. Спивак С. И., Исмагилова А. С. Информативность кинетических измерений и обратные задачи химической кинетики // Доклады Академии наук, 2013. – Т. 451. – № 3. – С. 296–298.
5. ГОСТ Р 8.563–2009. ГСИ. Методики (методы) измерений : нац. стандарт РФ; введен 15.04.2010. – М. : Стандартиформ, 2010. – 22 с.
6. РМГ 29–2013. ГСИ. Метрология. Основные термины и определения : рекомендации ; введен 01.01.2015. – М. : Стандартиформ, 2016. – 56 с.
7. Сахибгареева М. В. Интервальный алгоритм глобального поиска областей неопределенности при моделировании кинетики сложных химических реакций // Теоретические основы химической технологии, 2019. – Т. 53, – № 3. – С. 302–308.
8. Закон Об обеспечении единства измерений № 102. – [принят Государственной Думой 11 июня 2008 г; одобрен Советом Федерации 18 июня 2008 г.]. – Москва, 2008 – 22 с.
9. ГОСТ Р 8.736–2011. ГСИ. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения : национальный стандарт Российской Федерации ; введен 01.01.2013. – М. : Стандартиформ, 2019. – 19 с.
10. Пушкин А. А., Римкевич В. С. Статистическая обработка экспериментов по кинетике химических реакций // Успехи современного естествознания, 2020. – № 5. – С. 76–81.