

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

ДО ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ ТА САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ
СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ ТС, ТВ, ТК, ТНР, РЕ, ТЕВ З КУРСУ “ФІЗИЧНА ХІМІЯ”
ЗА КРЕДИТНО-МОДУЛЬНОЮ СИСТЕМОЮ

ЧАСТИНА IV, ТЕТРАМЕСТР 9-й.

(Розділ "Хімічна кінетика і каталіз")

Затверджено на засіданні
кафедри фізичної хімії.
Протокол №8 від 11.04.07.

Методичні до практичних занять та самостійної роботи студентів спеціальностей ТС, ТВ, ТК, ТНР, РЕ, ТЕВ з курсу “Фізична хімія” за кредитно-модульною системою. Частина IV, тетраметр 9-й (Розділ “Хімічна кінетика і каталіз”) / Укл.: Л.В. Крюкова, В.С. Проценко, Т.Є. Бутиріна, Т.В. Лук’яненко, В.Б. Образцов. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2007. – с. 38.

Укладачі: Л.В. Крюкова, канд. хім. наук
В.С. Проценко, канд. хім. наук
Т.Є. Бутиріна, канд. хім. наук
Т.В. Лук’яненко, канд. хім. наук
В.Б. Образцов, д-р хім. наук

Відповідальний за випуск Ф.Й. Данилов, д-р хім. наук

Навчальне видання

Методичні до практичних занять та самостійної роботи студентів спеціальностей ТС, ТВ, ТК, ТНР, РЕ, ТЕВ з курсу “Фізична хімія” за кредитно-модульною системою. Частина IV, тетраметр 9-й (Розділ “Хімічна кінетика і каталіз”)

Укладачі: КРЮКОВА Любов В’ячеславівна
ПРОЦЕНКО Вячеслав Сергійович
БУТИРІНА Тетяна Євгенівна
ЛУК’ЯНЕНКО Тетяна Вікторівна
ОБРАЗЦОВ Володимир Борисович

Редактор Л.М. Тонкошкур
Коректор Л.Я. Гоцуцова

Підписано до друку . .07. Формат 69×84 1/16. Папір ксероксн. Друк ізограф.
Умовн.-друк. арк. 1,27. Облік.-видавн. арк. 1,34. Тираж 100 прим. Зам. № .
Свідоцтво ДК № 303 від 27.12.2000.

УДХТУ, 49005, Дніпропетровськ, 5, пр. Гагаріна, 8

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

ЗМІСТ

1.ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА	4
1.1.Розподіл навчальних годин курсу "Фізична хімія" у дев'ятому семестрі	4
1.2.Зміст модулів навчальної дисципліни, їх оцінювання в балах, форми і терміни поточного і модульного контролю	4
1.3.Тематичний план та зміст лекційного курсу	7
1.4.Індивідуальні та домашні завдання для самостійної роботи студентів	9
2.ДОМАШНІ РОЗРАХУНКОВІ ЗАВДАННЯ	10
2.1.Завдання 7	10
2.1.1.Приклад розв'язання задачі	15
2.2.Завдання 8	17
2.2.1.Завдання 8а	17
2.2.1.1.Приклад розв'язання задачі	18
2.2.2 Завдання 8б	20
2.2.2.1.Приклад розв'язання задачі	21
2.3. Завдання 9	23
2.3.1.Приклад розв'язання задачі	25
2.4. Завдання 10	26
2.4.1.Приклад розв'язання задачі	28
3.ПЕРЕЛІК КОНТРОЛЬНИХ ПИТАНЬ	30
4.НАРАХУВАННЯ РЕЙТИНГОВИХ БАЛІВ	36
5.СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	37

1.ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА

1.1.Розподіл навчальних годин курсу "Фізична хімія" у дев'ятому тетраестрі

Тетраестр	9
Усього за навчальним планом, (годин/кредитів)	144/4
Аудиторні заняття, год:	64
– лекції	24
– лабораторні	32
– практичні	8
Самостійна робота, год:	64
– підготовка до лекцій	6
– підготовка до лабораторних робіт	16
– підготовка до практичних занять	7
– опрацювання тем, які не викладаються на лекціях	3
– підготовка до модульних контрольних робіт	8
Виконання індивідуальних завдань, год:	
– домашніх завдань, рефератів	12
– розрахунково-графічних робіт	12
– курсових робіт	–
Контрольні заходи, год:	16
– кількість модулів в тетраестрі	2
– підсумковий контроль	

1.2. Зміст модулів навчальної дисципліни, їх оцінювання в балах, форми і терміни поточного і модульного контролю

Модуль 6 – Кінетика хімічних реакцій.				Семестр 5, тетраестр 9	
Елементи модуля	Кількість балів			Поточний і модульний контроль навчальної роботи студентів	
	Рівень допуску 35%	Мінімальна, рівень заліку 51%	Макси-мальна 100%	Форма контролю	Тиждень тетраестр
Лабораторна робота 17. Дослідження кінетики реакції гідролізу ефіра в присутності каталізатора.	2	3	4	Виконання і захист лабораторної роботи	<u>1</u> 9
Лабораторна робота 18. Дослідження швидкості реакції йодування ацетону.	2	3	4	Виконання і захист лабораторної роботи	<u>2</u> 9
Лабораторна робота 19. Дослідження кінетики нітрузування тропеоліну.	2	3	4	Виконання і захист	<u>3</u> 9

				лабораторної роботи	
Лабораторна робота 20. Визначення порядку реакції окислення йодид-іонів іонами феруму (III).	2	3	4	Виконання і захист лабораторної роботи	<u>4</u> 9
Лабораторна робота 21. Дослідження кінетики реакції розкладу карбаміду у водних розчинах.	2	3	4	Виконання і захист лабораторної роботи	<u>5</u> 9
Практичне заняття 13. Загальні поняття хімічної кінетики: швидкість, константа швидкості, порядок хімічних реакцій. Закон діючих мас. Необоротні реакції 0, 1, 2 і n-го порядку. Складні хімічні реакції: оборотні, паралельні, послідовні.	1	2	3	Виконання і захист практичного завдання	<u>1</u> 9
Практичне заняття 14. Залежність швидкості хімічної реакції від температури. Рівняння Вант-Гофа і Ареніуса. Теорія активних співударень. Дослідна і істинна енергія активації, теплоти активації, стеричного фактору.	1	2	3	Виконання і захист практичного завдання	<u>3</u> 9
Домашнє розрахункове завдання 7. Формальна кінетика. Необоротні (односторонні) реакції n-них порядків.	2	3	4	Захист розрахункового завдання, виконаного самостійно	<u>2</u> 9
Домашнє розрахункове завдання 8. Формальна кінетика. Складні реакції 1-го порядку.	2	3	4	Захист розрахункового завдання, виконаного самостійно	<u>3</u> 9
Домашнє розрахункове завдання 9. Залежність швидкості хімічної реакції від температури.	2	3	4	Захист розрахункового завдання, виконаного самостійно	<u>4</u> 9
Розділ VI лекційного курсу. Хімічна кінетика. Теми 33-35.	9	11	20	Модульна контрольна робота № 1 за лекційним курсом.	<u>5</u> 9
Всього:			58		

<u>Модуль 7 - Каталіз.</u>		Семестр 5, тетраметр 9			
Лабораторна робота 22. Дослідження кінетики розкладу пероксида гідрогена у присутності каталізаторів (гетерогенний каталіз).	2	3	4	Виконання і захист лабораторної роботи	$\frac{6}{9}$
Лабораторна робота 23. Дослідження кінетики каталітичного розкладу пероксида гідрогена (гомогенний каталіз).	2	3	4	Виконання і захист лабораторної роботи	$\frac{7}{9}$
Лабораторна робота 24. Дослідження впливу іонної сили (сторонніх електролітів) на швидкість реакції в розчинах.	2	3	4	Виконання і захист лабораторної роботи	$\frac{8}{9}$
Практичне заняття 15. Фотохімічні і радіаційні реакції. Кінетика ланцюгових реакцій. Метод стаціонарних концентрацій Боденштейна.	1	2	3	Виконання і захист практичного завдання	$\frac{7}{9}$
Практичне заняття 16. Кінетика гетерогенних процесів. Особливості каталітичних реакцій. Енергетичні діаграми.	1	2	3	Виконання і захист практичного завдання	$\frac{9}{9}$
Домашнє розрахункове завдання 10. Кінетика гетерогенних процесів.	2	3	4	Захист розрахункового завдання, виконаного самостійно	$\frac{8}{9}$
Самостійне опрацювання тем, які не викладаються на лекціях.	2	3	5	Тестування за окремими питаннями	$\frac{8}{9}$
Розділ VII лекційного курсу. Каталіз. Теми 36-42.	6	8	15	Модульна контрольна робота № 2 за лекційним курсом.	$\frac{9}{9}$
Всього:			42		

1.3. Тематичний план та зміст лекційного курсу

Назва розділів, теми лекцій та їх зміст <u>VI. Хімічна кінетика.</u>	Кількість годин
1	2
<u>33. Формальна кінетика.</u> 1.Основні поняття хімічної кінетики. Термодинамічні та кінетичні критерії перебігання хімічних реакцій. Швидкість хімічної реакції: середня та істинна швидкість, швидкість за речовиною. Експериментальні методи визначення швидкості хімічних реакцій. Кінетичні криві. Закон діючих мас – основний постулат хімічної кінетики. Константа швидкості. Фактори, що впливають на швидкість реакцій. Молекулярність, порядок реакції. Елементарний акт. Кінетична класифікація хімічних реакцій. Необоротні гомогенні хімічні реакції першого, другого та n-го порядків. Вивід та аналіз кінетичних рівнянь. Час напівперетворення. Методи визначення порядку реакцій: інтегральні та диференційні. 2.Складні хімічні реакції. Постулати, що вико-ристовують при виводі кінетичних рівнянь складних хімічних реакцій. Двосторонні, паралельні та послідовні реакції першого порядку кінетичні рівняння. Кінетичні криві. Вплив темератури на швидкість хімічних реакцій. Правило Вант-Гофа. Рівняння Ареніуса. Енергія активації. Дослідне визначення енергії активації.	6
<u>34. Теорії хімічної кінетики.</u> Теорія активних співударень (ТАС). Кінетичне рівняння. Істинна енергія активації. Стеричний фактор. Значення і недоліки ТАС. Теорія перехідного стану (ТПС). Основні положення. Уявлення про зміну потенціальної енергії системи в елементарному акті хімічної взаємодії. Термодинаміка процесу активації. Основні рівняння ТПС, зв'язок з іншими теоріями. Застосування ТПС до оцінки передекспоненційного множника в елементарних реакціях.	2
<u>35. Особливості кинетики окремих реакцій з погляду теорій кінетики.</u> <i>Механізм мономолекулярних реакцій. Теорія Ліндемана. (CP)</i> Реакції у розчинах. Вплив сольватації на кінетичні характеристики. Застосування теорії абсолютних швидкостей до реакцій у розчинах. Співвідношення Бренстеда-Б'єрума. Вплив іоної сили розчину на швидкість реакцій між іонами.	2 CP
<u>36. Кінетика ланцюгових реакцій.</u> Особливості і основні стадії ланцюгових реакцій. Застосування метода стаціонарних концентрацій Боденштейна для виведення кінетичного рівняння. Реакції з нерозгалуженим і розгалуженим ланцюгами. Ймовірна теорія ланцюгових реакцій. Ланцюговий механізм спалахнення (низькотемпературний вибух). “Півострів” спалахнення. Теплове спалахнення.	2

1	2
<u>37. Фотохімічні і радіаційно-хімічні реакції.</u> Поширеність в природі, хімічній промисловості. Особливості кінетики фотохімічних реакцій. Закони фотохімії. Рівняння швидкості фотохімічної реакції. Квантовий вихід. Радіаційно-хімічні реакції Загальні уявлення. Радіоліз. Радіаційно-хімічний вихід.	2
<u>38. Кінетика гетерогенних процесів.</u> Стадійність реакцій. Вплив поверхні розділу фаз та швидкості перемішування на швидкість реакцій. Роль дифузії. Основні закономірності дифузії, закони Фіка. Дифузійний і кінетичний контроль. Рівняння для швидкості реакції, що лімітується дифузійною стадією. Кінетика розчинення твердої фази у рідині. Залежність швидкості гетерогенних хімічних реакцій від температури. Топохімічні реакції. Деякі кінетичні моделі топохімічних реакцій.	2
<u>39. Кінетика електрохімічних реакцій.</u> Специфічні особливості електрохімічних процесів. Поляризація електрода. Концентраційна поляризація. Основи полярографії. Хімічна поляризація. Рівняння Тафеля. Теорія сповільненого розряду. Константа швидкості електрохімічної реакції.	2
<u>VII. Каталіз.</u>	тетра мєстр 9
<u>40. Загальні поняття каталізу. Гомогенний каталіз.</u> Особливості кінетики каталітичних реакцій. Каталітична активність та селективність. Ступінь компенсації. Класифікація каталітичних процесів. Поширеність та практичне значення каталітичних реакцій. Гомогенний каталіз. Сутність каталітичної дії. Злитий та роздільний механізми каталізу. Кінетичні рівняння гомогенних каталітичних реакцій. Енергетичні діаграми ходу реакцій. Кисотно-основний каталіз: Специфічний і загальний. Кінетичні рівняння. Залежність ефективної константи швидкості від рН реакційної суміші. Окисно-відновний та металокомплексний каталіз. Ферментативний каталіз. Особливості каталітичної дії ферментів. Класифікація ферментів. Кінетика ферментативних реакцій. Константа Міхаеліса. Автокаталіз. Вивід і аналіз кінетичного рівняння. Кінетичні криві.	2
<u>41. Гетерогенний каталіз.</u> Стадії та особливості гетерогенно-каталітичних реакцій. Фактори, що впливають на каталітичну активність. Промотори, інгібітори, каталітична отрута. Роль адсорбції у гетерогенному каталізі. Енергетична діаграма гетерогенно-каталітичних реакцій. Кінетика гетерогенно-каталітичних реакцій на рівнодоступній поверхні. Закон діючих поверхень. Рівняння Ленгмюра-Хіншельвуда та їх аналіз. <i>Теоретичні уявлення гетерогенного каталізу.</i>	2 СР
<u>42. Передбачення каталітичної активності. Цілеспрямований підбір каталізаторів.</u> Співвідношення Бренстеда-Поляні. Поєднання термодинамічного і кінетичного методів для визначення оптимальних умов ведення технологічних процесів.	2

1.4.Індивідуальні та домашні завдання для самостійної роботи студентів

Вид та тема завдання	Кількість годин СР	Діяльність студентів	Рекомендована література
1	2	3	4
<u>Домашнє завдання для самостійного опрацювання окремих розділів програми:</u>	тетрам естр 9	За допомоги спеціальної та навчальної літератури самостійно опрацювати теми та окремі питання, які не викладаються на лекціях	
<u>Розділ VI.</u> Тема 35. Питання: Механізм мономолекулярних реакцій. Теорія Ліндемана.	2		[1-5]
Тема 41. Питання: Теоретичні уявлення гетерогенного каталізу.	3 Всього 5		[2-5]
<u>Домашні розрахункові завдання:</u>	тетрам естр 9		
7. Формальна кінетика. Необоротні (односторонні) реакції n-них порядків.	6	Користуючись даними про хід реакції у часі, побудувати кінетичні залежності, зробити висновок відносно порядку реакції, підтвердити його будь-яким іншим способом, обчислити час напівперетворення.	[6,8]
8.Формальна кінетика.Складні реакції 1-го порядку.	6	За даними про послідовну і паралельну реакції першого порядку зробити розрахунки певних величин ($\tau_{\max}$, C_i , швидкість стадій, тощо) і побудувати за результатами розрахунків кінетичні криві.	[6,8]
9.Залежність швидкості хімічної реакції від температури.	7	За значенням констант швидкості хімічної реакції при різних температурах визначити енергію активації, передекспоненційний множник у рівнянні Ареніуса, визначити, у скільки разів зросте швидкість реакції при певному підвищенні температури.	[6,8]
10.Кінетика гетерогенних процесів.	7	За даними про розчинність твердої речовини за певний час визначити константу швидкості процесу розчинення, коефіцієнт масопереносу, швидкість розчинення, побудувати графік залежності концентрації речовини, що розчиняється, у часі.	[8]

2.ДОМАШНІ РОЗРАХУНКОВІ ЗАВДАННЯ.

2.1.Завдання 7. Формальна кінетика. Необоротні (односторонні) реакції n -х порядків.

Користуючись даними про хід реакції A , яка проходить за температури T (К) (табл. 3.1), виконати наступні завдання.

1. Визначити концентрації вихідної речовини ($C_{вих}$) у моль/м³ для кожного вказаного у таблиці 3.1 моменту часу τ і побудувати графік залежності $C_{вих} = f(\tau)^*$.

2. Обчислити значення $\ln C_{вих}$ та $1/C_{вих}$ для усіх моментів часу і побудуйте графіки залежностей $\ln C_{вих} = f(\tau)$ і $1/C_{вих} = f(\tau)$. На основі характеру цих графіків зробити висновок відносно порядку реакції.

3. Підтвердити висновок щодо порядку реакції A у будь-який інший спосіб та обчислити константу швидкості даної хімічної реакції.

4. Записати кінетичне рівняння для реакції A у диференціальному вигляді.

5. Визначити кількість вихідної речовини (у моль/м³), яка прореагує до моменту часу τ_1 .

6. Визначити час напівперетворення $\tau_{1/2}$ для вихідної речовини (у хвиликах).

Таблиця 2.1

Вихідні дані до завдання 7

Варіант	Реакція A , Метод контролю за ходом реакції (z), температура (T)	Час τ , хв	Значення z	τ_1 , хв
1	2NCl_3 (рідина) $\rightarrow \text{N}_2 + 3\text{Cl}_2$ z – об'єм N_2 , см ³ ; Cl_2 поглинається $T = 298,2$	4	10,0	10
		6	13,0	
		8	16,3	
		15	23,0	
		22	26,0	
		∞	28,5	
2	$R_n \rightarrow R_a$ z – об'єм газу R_n (см ³) за тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па $T = 293,2$	0	0,102	300
		70	0,062	
		110	0,044	
		140	0,033	
		165	0,025	
		200	0,019	
		250	0,016	
		360	0,007	
		450	0,003	
		600	0,002	

* У тих випадках, коли у Вашому варіанті недостатньо даних для визначення концентрації $C_{вих}$, замість цієї величини у п. 1, а також у наступних пунктах задачі слід використовувати кількість вихідної речовини $n_{вих}$ (моль), або іншу величину, що пропорційна концентрації.

3	$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ P – сумарний тиск $T = 938$	0 0,5 1,0 2,0 4,0 5,0	$P \cdot 10^{-3}$, Па 12,000 12,338 12,658 13,247 14,233 14,646	3,5
4	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + 4\text{HBr}$ z – концентрація бромів $\text{C}_{\text{Br}_2} \cdot 10^3$, моль/дм ³ Спирт у великому надлишку $T = 298,2$	0 4 6 10 15 0 4 10 15	4,24 3,14 2,49 2,24 1,78 8,14 6,10 4,55 3,73	12
5	$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (у водному розчині) z – об'єм 0,05 н. розчину KMnO_4 (см ³), який пішов на титрування проби об'ємом 10 см ³ $T = 303,2$	0 10 15 20 25 30	22,80 13,80 10,45 8,25 6,36 4,95	18
6	$2\text{F}_2\text{O} \rightarrow 2\text{F}_2 + \text{O}_2$ P – сумарний тиск $T = 543$	0 20 40 100 200 300 400	$P \cdot 10^{-3}$, Па 4,515 4,661 4,787 5,092 5,432 5,659 5,820	75
7	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{KI} \rightarrow 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2$ z – об'єм (мл) 0,01 н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, який пішов на титрування 25 см ³ проби $T = 298,2$	9 16 24 32 ∞	4,52 7,80 11,47 14,19 20,05	20
8	$2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ P – сумарний тиск $T = 353$	0 0,5 0,83 1,17 1,50 1,67 2,00	$P \cdot 10^{-3}$, Па 17,609 20,628 22,041 23,109 23,917 24,242 24,772	1,33
9	Розчин N_2O_5 у CCl_4 розкладається з виділенням кисню z – об'єм O_2 (см ³) за тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$ $T = 313,2$	20 40 60 80 100 ∞	11,4 19,9 23,9 27,2 29,5 34,75	70

10	$C_2H_5Br(g) \rightarrow C_2H_4(g) + HBr(g)$ P – сумарний тиск $T = 693$	0 0,5 1 2 4 5	$P \cdot 10^{-3}$, Па 5,752 6,179 6,566 7,258 8,366 8,806		3,5
11	Розчин H_2O_2 у присутності колоїдної платини (каталізатор) розкладається з виділенням O_2 z – об'єм O_2 (см ³) $T = 353$	10 20 30 40 ∞	3,3 5,9 8,1 9,6 15,6		24
12	$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ a – початкова концентрація CH_3COOC_2H (моль/дм ³) b – початкова концентрація $NaOH$ (моль/дм ³) x – зменшення концентрації вихідної речовини (моль/дм ³) $T = 291,2$	0 178 273 531 866 1510 1918 2401	a - x 0,00980 0,00892 0,00864 0,00792 0,00742 0,00646 0,00603 0,00574	b - x 0,00486 0,00398 0,00370 0,00297 0,00230 0,00151 0,00109 0,00080	900
13	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$ (глюкоза) + $C_6H_{12}O_6$ (фруктоза) C₀ – початкова концентрація цукру (C₀ = 0,65 моль/дм ³) C – концентрація цукру у даний момент часу (моль/дм ³) $T = 298$	0 1435 4315 7070 11360 14170 16935 19815	C₀/C 1 1,081 1,266 1,464 1,830 2,117 2,466 2,857		8000
14	$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ P – сумарний тиск $T = 631$	0 1 2 2,5 3 4 5	$P \cdot 10^{-3}$, Па 5,246 5,690 6,005 6,130 6,240 6,424 6,570		3,5
15	$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ a – початкова концентрація $CH_3COOC_2H_5$ і $NaOH$ (моль/дм ³) x – зменшення концентрації реагентів (моль/дм ³) $T = 293$	0 300 900 1380 2100 3300 7200	(a - x) 0,0200 0,0128 0,00766 0,00540 0,00426 0,00289 0,00138		4000

16	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 0,5\text{O}_2$ z – концентрація N_2O_5 , моль/дм ³ T = 298	0 184 319 526 867 1198 1877 2315 3144	2,33 2,08 1,91 1,67 1,36 1,11 0,72 0,55 0,34	2000
17	$\text{AsH}_3 (\text{г}) \rightarrow \text{As}(\text{тв}) + 3/2 \text{H}_2$ P – сумарний тиск T = 589,2	0 180 250 330 390 480	$P \cdot 10^{-3}$, Па 977,4 1021 1048 1074 1090 1113	300
18	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{OH}$ z – концентрація лугу (моль/дм ³). Вихідні концентрації реагентів однакові T = 298	0 3 5 7 10 15 25	0,01 0,00740 0,00634 0,00550 0,00464 0,00363 0,00254	20
19	$\text{HCNO} (\text{г}) \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ P – сумарний тиск T = 880	0 20 40 100 200 300 400	$P \cdot 10^{-3}$, Па 49,438 70,235 78,779 88,246 92,921 94,921 95,708	250
20	$\text{COOH}(\text{CHBr})_2\text{COOH} \rightarrow$ $\text{COOHCHBr}=\text{CHCOOH} + 2\text{HBr}$ z – об'єм розчину (см ³) натрій гідроксиду (концентрація якого невідома), що пішов на титрування проби об'ємом 20 см ³ T = 323,2	0 100 160 214 300 380	12,11 12,26 12,35 12,44 12,55 12,68	240
21	$\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (у конц. Розчині H_2SO_4) z – об'єм 0,1 н. розчину KMnO_4 (см ³), необхідний для титрування проби реакційної суміші, об'єм якої 10 см ³ T = 323,2	0 120 240 420 600 900 1440	11,45 9,63 8,11 6,22 4,79 2,97 1,44	800
22	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза) + $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (фруктоза) (у 0,1 н. H_2SO_4) z – концентрація фруктози, моль/дм ³ T = 323	10 35 60 100 ∞	0,08 0,24 0,35 0,45 0,58	50

23	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{C}_3\text{H}_7\text{Br} \rightarrow \text{NaBr} + \text{C}_3\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$ z – об'єм (см^3) 0,02572 н. розчину йоду, що пішов на титрування проби 10 см^3 . Початкова концентрація $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, який був взятий у надлишку, дорівнює 0,1 н. $T = 310,7$	0 18,5 33,5 53,2 84,2 123,0 187,2	37,63 35,20 33,63 31,90 29,86 28,04 26,01	70
24	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCH}_3\text{I}$ (у нітробензолі) z – кількість триетиламіну (у моль/ дм^3), який прореагував за час τ . Початкові концентрації реагентів однакові і дорівнюють 0,0198 моль/ дм^3 $T = 298,2$	20 30 40 60 75 90	0,00876 0,01066 0,01208 0,01392 0,01476 0,01538	70
25	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{N}_2$ Початкова концентрація $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ складає 10 г/дм^3 . z – об'єм азоту (см^3), що утворився у реакції, за тиску $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $T = 323$	6 9 12 14 18 22 24 26 30	19,3 26,0 32,6 36,0 41,3 45,0 46,5 48,3 50,4	20
26	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 (\text{г}) \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ P – сумарний тиск $T = 825$	0 1 2 2,5 3 5	$P \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$ 53,503 77,325 96,634 104,357 111,162 131,053	4,5
27	Реакція інверсії цукрози у 0,1 н. Розчині H_2SO_4 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза) + $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (фруктоза) z – концентрація цукрози, моль/ дм^3 $T = 303$	0 25 115 512 1080 2000	500 482 422 236 103 26	450
28	$\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ z – концентрація пропілацетату, моль/ м^3 $T = 293$	0 10 28 40 65 90	15,0 9,1 5,4 4,2 2,9 2,2	15

2.1.1. Приклад розв'язання задачі.

Таблиця 2.2

№	Реакція, метод контролю за ходом реакції (P), температура (T)	Час τ_i , хв	Значення P_i , Па	τ_1 , хв
1	$\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{газ}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ Р-сумарний тиск; $T=298$ $V=\text{const}$	0 6,5 13,0 19,9 25,6	41590 54387 65050 74915 83135	35

До п.1:



В момент $\tau_i=0$	P_0	0	0	0
В момент τ_i	P_0-x_i	x_i	x_i	x_i

Загальний тиск в кожний момент часу дорівнює

$$P_i = P_0 - x_i + 3x_i = P_0 + 2x_i; \text{ или } x_i = \frac{P_i - P_0}{2} \quad (2)$$

Тоді парціальний тиск вихідної речовини в кожний момент часу з урахуванням (2) дорівнює

$$P_0 - x_i = P_0 - \frac{P_i - P_0}{2} = \frac{3P_0 - P_i}{2} \quad (3)$$

Виходячи з рівняння Менделєєва-Клапейрона і з урахуванням (3), отримаємо рівняння (4) для розрахунку концентрацій вихідної речовини при всіх значеннях τ :

$$C_i = \frac{n}{V} = \frac{P_0 - x_i}{RT} = \frac{3P_0 - P_i}{2RT} \quad (4)$$

По рівнянню (4) визначаємо концентрацію вихідної речовини для кожного вказаного моменту часу (табл.2.3) і будуємо графік залежності $C_i=f(\tau)$ (рис.1)

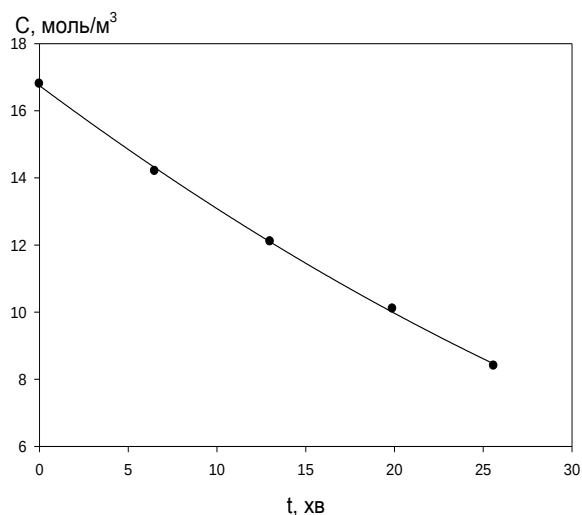


Рис.1 Залежність концентрації вихідної речовини від часу

Таблиця 2.3

№	τ , хв	C_i , моль/м³	$1/C_i$, м³/моль	$\ln C_i$
1	0	16,8	0,060	2,82
2	6,5	14,2	0,070	2,65
3	13,0	12,1	0,083	2,49
4	19,9	10,1	0,099	2,31
5	25,9	8,4	0,119	2,13

До п.2: Обчислюємо значення $\ln C_i$ і $1/C_i$ для всіх моментів часу (табл.2.3) та побудуємо графіки залежності $\ln C_i=f(\tau)$ (рис.2а) та $1/C_i=f(\tau)$ (рис.2б).

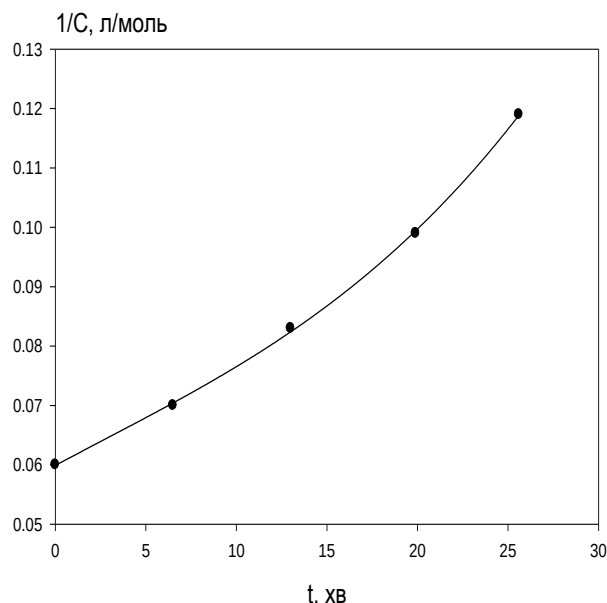
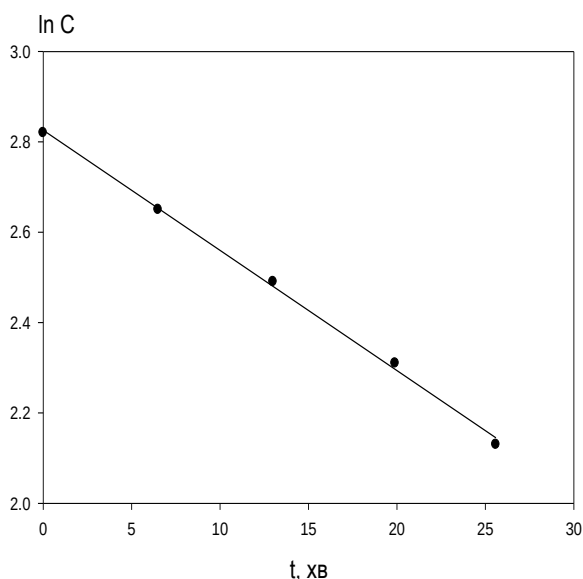


Рис. 2. Залежність концентрації вихідної речовини від часу в лінійних координатах для реакцій 1-го порядку (а) и 2-го порядку (б)

Залежність концентрації вихідної речовини від часу лінійна у координатах $\ln C_i=f(\tau)$ (рис.2а). Таким чином, реакція (1) є реакцією першого порядку.

До п.3: Для підтвердження встановленого порядку реакції (1) розрахуємо константи швидкості у різні моменти часу :

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_i}, \quad (5)$$

де C_0 -початкова концентрація вихідної речовини при $\tau=0$, C_i - концентрація вихідної речовини для будь-якого часу.

$$k_1 = \frac{1}{6,5} \ln \frac{16,8}{14,2} = 0,0259 \text{ хв}^{-1}; \quad k_2 = \frac{1}{13} \ln \frac{16,8}{12,1} = 0,0253 \text{ хв}^{-1}; \quad k_3 = \frac{1}{19,9} \ln \frac{16,8}{10,1} = 0,0256 \text{ хв}^{-1};$$

$$k_4 = \frac{1}{25,9} \ln \frac{16,8}{8,4} = 0,0267 \text{ хв}^{-1}; \quad k_{\text{сеп}} = 0,0259 \text{ хв}^{-1}$$

Константа швидкості даної хімічної реакції постійна в межах похибки експерименту, тому ця реакція є реакцією першого порядку.

$$\text{До п.4:} \quad -\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial x}{\partial \tau} = kC = k(C_0 - x) \quad (6)$$

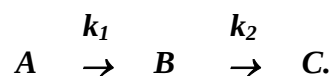
$$\text{До п.5:} \quad C = C_0 / e^{k\tau} = 16,8 / e^{0,0259 \cdot 35} = 16,8 / 2,48 = 6,77 \text{ (моль/м}^3\text{)}; \quad x = C_0 - C = 16,8 - 6,77 = 10,03 \text{ моль/м}^3 \quad (7)$$

$$\text{До п.6:} \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{сеп}}} = \frac{0,693}{0,0259} = 26,8 (\delta \hat{a}) \quad (8)$$

2.2. Завдання 8. Формальна кінетика. Складні реакції 1-го порядку

2.2.1.Завдання 8а. Послідовні реакції

Послідовна реакція першого порядку проходить за схемою



Початкова концентрація вихідної речовини A дорівнює $[A]_0$ (табл. 2.4).

Обчислити:

1. Час досягнення максимальної концентрації речовини B ($\tau_{\max}$)
2. Концентрацію речовини A на час $\tau = \tau_{\max}$.
3. Максимальну концентрацію речовини B (у моль/дм³).
4. Час (τ_1), необхідний для досягнення концентрації вихідної речовини A , рівної $[A]_1$.
5. Концентрації $[B]$ і $[C]$ у момент часу τ_1 .
6. Швидкість першої та другої стадій у момент часу τ_1 .
7. Побудувати графік залежності концентрацій реагентів від часу $[A]$, $[B]$, $[C] = f(\tau)$.

Таблиця 2.4

Вихідні дані до завдання 8а

Варіант	$[A]_0$, моль/дм ³	$[A]_1$, моль/дм ³	k_1 , хв ⁻¹	k_2 , хв ⁻¹
1	1	0,1	0,10	0,5
2	1,1	0,2	0,11	0,51
3	1,2	0,85	0,12	0,52
4	1,3	0,2	0,13	0,53
5	1,5	0,4	0,14	0,54
6	2	1,2	0,15	0,55
7	2,2	1,85	0,16	0,56
8	2,4	0,4	0,17	0,57
9	1,51	1,1	0,21	0,58
10	1,52	0,6	0,059	0,032
11	1,53	0,7	0,0505	0,043
12	1,54	0,8	0,54	0,65
13	1,7	0,95	0,122	0,07
14	2,6	0,25	0,125	0,072
15	3	2,4	0,075	0,2
16	4	3,1	0,133	0,074
17	2,05	0,8	0,04	0,107
18	2,1	1,4	0,128	0,06
19	2,2	1,6	0,129	0,075
20	2,5	0,75	0,075	0,105
21	1,2	0,65	0,118	0,08
22	1,21	0,68	0,12	0,081

23	1,22	0,74	0,08	0,13
24	1,23	0,82	0,14	0,83
25	1,5	0,95	0,15	0,16
приклад	1	0,12	0,12	0,56

2.2.1.1. Приклад розв'язання задачі

До п.1. Час досягнення максимальної концентрації проміжної речовини В залежить від співвідношення констант швидкостей k_1 і k_2 і обчислюється за рівнянням (9):

$$\tau_{\max} = \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{k_2 - k_1} \quad (9)$$

$$\tau_{\max} = \frac{\ln\left(\frac{0,56}{0,12}\right)}{0,56 - 0,12} = 3,5 \quad (\text{хв.})$$

До п.2. Концентрацію вихідної речовини А на будь-який момент часу можна обчислити за рівнянням (10):

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (10)$$

Обчислимо концентрацію речовини А на час $\tau = \tau_{\max}$:

$$[A]_{\tau_{\max}} = [A]_0 e^{-k_1 \tau_{\max}} = 1 \cdot e^{-0,12 \cdot 3,5} = 0,657 \quad (\text{моль/дм}^3)$$

До п.3. Максимальну концентрацію проміжної речовини В обчислюємо за рівнянням (11):

$$[B]_{\max} = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 e^{-k_1 \tau_{\max}} \quad (11)$$

$$[B]_{\max} = \frac{0,12}{0,56} \cdot 1 \cdot e^{-0,12 \cdot 3,5} = 0,141 \quad (\text{моль/дм}^3)$$

До п.4. Час, необхідний для досягнення концентрації вихідної речовини А рівної $[A]_1$, обчислюємо за рівнянням (12):

$$\tau_1 = \frac{1}{k_1} \ln \frac{[A]_0}{[A]_1} \quad (12)$$

$$\tau_1 = \frac{1}{0,12} \ln \frac{1}{0,12} = 17,67 \quad (\text{хв.})$$

До п.5. Концентрації продуктів реакції В і С у будь-який момент часу можна обчислити за рівнянням (13) і (14):

$$[B]_t = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (13)$$

$$[C]_t = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (14)$$

Концентрація речовини В на момент часу $\tau_1=17,67$ хв. становить:

$$[B]_1 = 1 \cdot \frac{0,12}{0,56 - 0,12} (e^{-0,12 \cdot 17,67} - e^{-0,56 \cdot 17,67}) = 0,033 \quad (\text{моль/дм}^3).$$

Концентрація речовини С на момент часу $\tau_1=17,67$ хв. становить:

$$[C]_1 = 1 \left(1 - \frac{0,56}{0,56 - 0,12} e^{-0,12 \cdot 17,67} + \frac{0,12}{0,56 - 0,12} e^{-0,56 \cdot 17,67} \right) = 0,847 \quad (\text{моль/дм}^3)$$

До п.6. Швидкість реакції першого порядку обчислюється за рівнянням (15):

$$\omega = kc, \quad (15)$$

де k – константа швидкості відповідної реакції,

c – концентрація вихідної речовини відповідної реакції на даний момент часу.

Швидкість першої та другої стадій реакції на момент часу τ_1 обчислимо за рівнянням (15).

$$\omega_1 = k_1[A]_1 = 0,12 \cdot 0,12 = 0,044 \quad (\text{хв}^{-1} \cdot \text{моль/дм}^3)$$

$$\omega_2 = k_2[B]_1 = 0,56 \cdot 0,033 = 0,0185 \quad (\text{хв}^{-1} \cdot \text{моль/дм}^3)$$

До п.7. Будуємо графік залежності концентрації реагентів від часу $[A]$, $[B]$, $[C] = f(\tau)$ (Рис. 3).

Для цього обчислюємо $[A]$, $[B]$, $[C]$ у різні моменти часу за рівняннями (10),(13),(14).

Результати обчислень заносимо до табл.2.5.

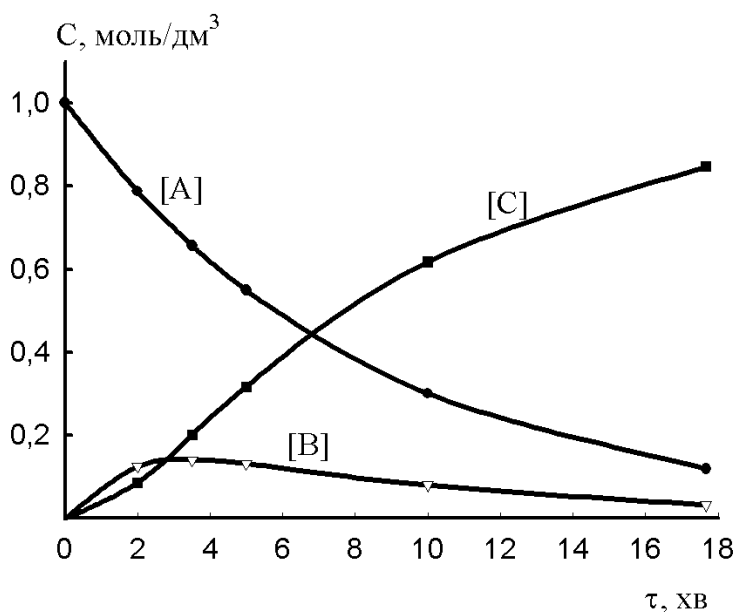


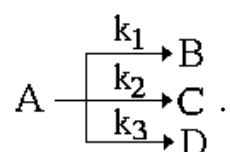
Рис.3. Залежність концентрації учасників послідовної реакції від часу

Таблиця 2.5

τ , хв.	0	2,00	3,50	5,00	10,00	17,67
$[A]$, моль/дм ³	1	0,787	0,657	0,549	0,301	0,120
$[B]$, моль/дм ³	0	0,126	0,141	0,133	0,081	0,033
$[C]$, моль/дм ³	0	0,087	0,202	0,318	0,618	0,847

2.2.2.Завдання 86. Паралельні реакції

Паралельна реакція першого порядку проходить за схемою



Початкова концентрація речовини A дорівнює $[A]_0$ (табл. 2.6), початкові концентрації B , C і D дорівнюють 0. Через певний проміжок часу τ_1 після початку реакції концентрації A , B і C складають $[A]_1$, $[B]_1$, $[C]_1$ відповідно.

1. Визначити константи швидкості k_1 , k_2 і k_3 .
2. Розрахувати концентрації компонентів у реакційній суміші для часу $\tau \rightarrow \infty$.
3. Через який проміжок часу після початку реакції концентрація речовини C буде складати y (%) від максимально можливої?
4. Визначити час напівперетворення речовини A та швидкості всіх трьох стадій у цей момент часу.
5. Побудувати графік залежностей $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D] = f(\tau)$.

Таблиця 2.6

Вихідні дані до завдання 86

Варіант	$[A]_0$, моль/м ³	τ , хв	$[A]_1$, моль/м ³	$[B]_1$, моль/м ³	$[C]_1$, моль/м ³	y (%)
1	150	20	108	16	4	75
2	200	15	54	96	15	60
3	250	20	200	15	28	10
4	300	15	114	75	17	55
5	350	20	54	32	190	90
6	400	15	310	15	20	80
7	450	20	205	100	100	85
8	500	15	85	308	69	45
9	120	50	80	5	15	65
10	130	45	99	4	20	30
11	140	60	30	20	77	55
12	150	90	40	60	15	95
13	160	20	95	10	13	80

14	170	30	50	47	15	75
15	180	35	100	21	32	35
16	190	45	95	36	8	90
17	200	50	122	15	24	65
18	210	55	175	10	8	70
19	220	15	145	40	25	20
20	380	100	290	26	35	85
21	390	90	300	10	20	95
22	400	85	300	25	35	60
23	420	25	220	97	36	50
24	440	30	350	20	30	55
25	460	30	405	5	17	45
приклад	150	25	108	16	5	75

2.2.2.1. Приклад розв'язання задачі

До п.1. Константи швидкості паралельних реакцій k_1 , k_2 і k_3 визначимо за допомогою системи рівнянь (16):

$$\left\{ \begin{array}{l} (k_1 + k_2 + k_3)\tau_1 = \ln \frac{[A]_0}{[A]_1} \\ k_1 : k_2 : k_3 = [B]_1 : [C]_1 : [D]_1 \end{array} \right. \quad (16)$$

де $[A]_0$ – початкова концентрація вихідної речовини А,

$[A]_1$, $[B]_1$, $[C]_1$, $[D]_1$ – концентрації реагентів на момент часу τ_1 .

Концентрацію $[D]_1$ обчислимо за рівнянням (17):

$$\begin{aligned} [D]_1 &= [A]_0 - ([A]_1 + [B]_1 + [C]_1) \\ [D]_1 &= 150 - (108 + 16 + 5) = 21 \text{ (моль/дм}^3\text{)} \end{aligned} \quad (17)$$

Тоді система рівнянь (16) має вигляд:

$$\left\{ \begin{array}{l} k_1 + k_2 + k_3 = \frac{1}{25} \ln \frac{150}{108} = 0,0132 \\ k_1 : k_2 : k_3 = 16 : 5 : 21 \end{array} \right.$$

і $k_1 = 0,005 \text{ хв}^{-1}$; $k_2 = 0,0016 \text{ хв}^{-1}$; $k_3 = 0,0066 \text{ хв}^{-1}$.

До п.2. Концентрації компонентів у реакційній суміші на будь-який момент часу можна розрахувати за допомогою рівнянь (18), (19), (20), (21):

$$[A]_\tau = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2 + k_3)\tau} \quad (18)$$

$$[B]_\tau = [A]_0 \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} (1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)\tau}) \quad (19)$$

$$[C]_\tau = [A]_0 \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3} (1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)\tau}) \quad (20)$$

$$[D]_t = [A]_0 \frac{k_3}{k_1 + k_2 + k_3} (1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t}) \quad (21)$$

Для часу $t \rightarrow \infty$ концентрація вихідної речовини А $[A]_{t \rightarrow \infty}$ дорівнює нулю, а концентрації продуктів паралельних реакцій [B], [C] і [D] будуть максимальними і визначаються відповідними константами швидкості:

$$[B]_{\max} = [A]_0 \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} = 150 \frac{0,005}{0,0132} = 56,82 \text{ (моль/дм}^3\text{)}$$

$$[C]_{\max} = [A]_0 \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3} = 150 \frac{0,0016}{0,0132} = 18,18 \text{ (моль/дм}^3\text{)}$$

$$[D]_{\max} = [A]_0 \frac{k_3}{k_1 + k_2 + k_3} = 150 \frac{0,0066}{0,0132} = 75 \text{ (моль/дм}^3\text{)}$$

До п.3. Час τ_2 , до якого концентрація речовини С складатиме 75% від максимально можливої, тобто $[C]_2 = 0,75 \cdot [C]_{\max} = 0,75 \cdot 18,18 = 13,635 \text{ (моль/дм}^3\text{)}$, визначимо за допомогою рівняння (20):

$$\tau_2 = -\frac{1}{k_1 + k_2 + k_3} \ln \left(1 - \frac{[C]_2 (k_1 + k_2 + k_3)}{[A]_0 k_2} \right) = -\frac{1}{0,0132} \ln \left(1 - \frac{13,635 \cdot 0,0132}{150 \cdot 0,0016} \right) = 105 \text{ хв}$$

До п.4. Час напівперетворення $\tau_{1/2}$ для реакції першого порядку обчислимо за рівнянням (22):

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2 + k_3} \quad (22)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,0132} = 52,51 \text{ хв.}$$

Швидкість паралельних реакцій на момент часу $\tau_{1/2}$ обчислимо за рівнянням (23):

$$\omega = k[A]_{1/2}, \quad (23)$$

де k – константа швидкості відповідної реакції; $[A]_{1/2} = 75 \text{ моль/дм}^3$.

Тоді

$$\omega_1 = k_1[A]_{1/2} = 0,005 \cdot 75 = 0,375 \text{ (хв}^{-1}\text{·моль/дм}^3\text{)}$$

$$\omega_2 = k_2[A]_{1/2} = 0,0016 \cdot 75 = 0,120 \text{ (хв}^{-1}\text{·моль/дм}^3\text{)}$$

$$\omega_3 = k_3[A]_{1/2} = 0,0066 \cdot 75 = 0,495 \text{ (хв}^{-1}\text{·моль/дм}^3\text{)}$$

До п.5. Будуємо графік залежності концентрації реагентів від часу **[A], [B], [C], [D] = f(t)** (Рис.4)

Для цього обчислюємо **[A], [B], [C], [D]** у різні моменти часу за рівняннями (18),(19),(20),(21).

Результати обчислень заносимо до табл.2.7.

Таблиця 2.7

τ , хв.	0	25	52,51	105
$[A]$, моль/дм ³	150	108	75	37,512
$[B]$, моль/дм ³	0	16	28,41	42,609
$[C]$, моль/дм ³	0	5	9,09	13,635
$[D]$, моль/дм ³	0	21	37,50	56,244

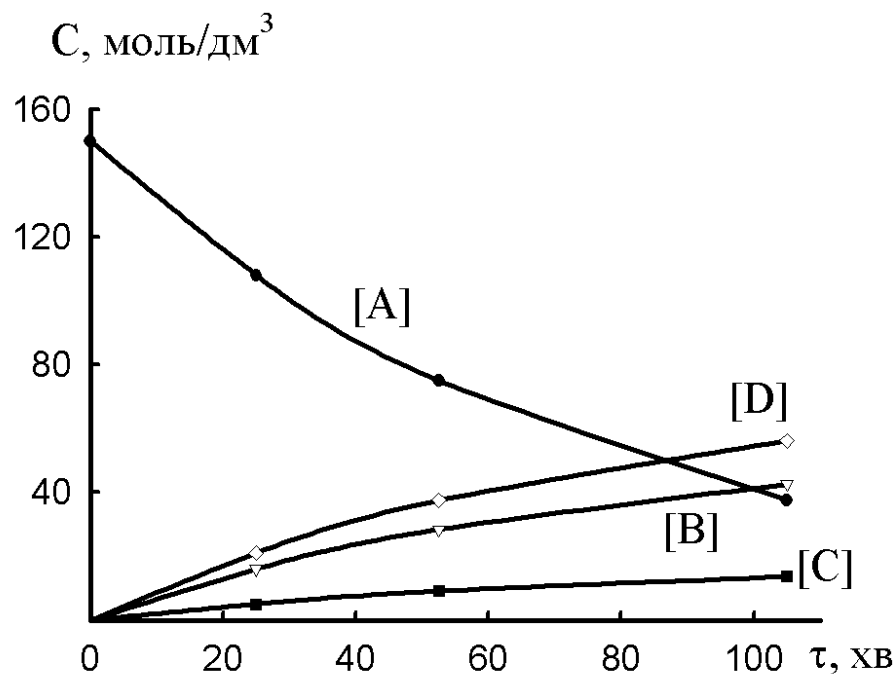


Рис.4. Залежність концентрації учасників паралельної реакції від часу

2.3.Завдання 9. Залежність швидкості хімічної реакції від температури

За значеннями констант швидкості хімічної реакції при двох температурах (табл. 3.4) визначити:

1. Енергію активації (у кДж/моль).
2. Передекспоненційний множник у рівнянні Ареніуса.
3. Константу швидкості за температури T_3 .
4. Кількість вихідної речовини, витраченої за час τ (хв), якщо початкова концентрація дорівнює C_0 (моль/дм³) (температура T_3).
5. Температурний коефіцієнт швидкості реакції в інтервалі температур від T_1 до T_2 .
6. У скільки разів зросте швидкість реакції, якщо підвищити температуру з T_1 до $T_1 + 25$.

(Загальний порядок реакції дорівнює n . Розмірність констант швидкості для реакцій першого порядку – хв⁻¹, для реакцій другого порядку – хв⁻¹·дм³·моль⁻¹).

Вихідні дані до завдання 9

Ва- рі- ант	Реакція	T_1, K	k_1	T_2, K	k_2	T_3, K	τ	C_0
1	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ $n = 2$	574,5	0,0856	497,2	0,00036	483,2	60	0,09
2	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ $n = 2$	550,7	0,0159	524,6	0,0026	568,2	10	0,1
3	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ $n = 2$	599,0	0,00146	672,0	0,0568	648,2	28	2,83
4	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ $n = 2$	683,0	0,0659	716,0	0,375	693,2	27	1,83
5	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$ $n = 2$	456,2	$0,942 \cdot 10^{-6}$	700,0	0,00310	923,2	17	2,38
6	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$ $n = 2$	628,4	$0,809 \cdot 10^{-4}$	780,4	0,1059	976,2	18	1,87
7	$2NO \rightarrow N_2 + O_2$ $n = 2$	1525, 2	47059	1251,4	1073	1423,2	45	2,83
8	$2NO_2 \rightarrow N_2 + 2O_2$ $n = 2$	986,0	6,72	1165,0	977,0	1058,2	65	1,75
9	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 0,5O_2$ $n = 1$	298,2	0,00203	288,2	$0,475 \cdot 10^{-3}$	338,2	32	0,93
10	$PH_3 \rightarrow 0,5P_2 + 1,5H_2$ $n = 1$	953,2	0,0183	918,2	0,0038	988,2	80	0,87
11	$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$ $n = 1$	552,2	$0,609 \cdot 10^{-4}$	593,2	$0,132 \cdot 10^{-2}$	688,2	35	2,5
12	$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ $n = 1$	283,2	1,00	305,2	7,15	383,2	35	1,67
13	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2O$ $n = 2$	288,2	0,00031	313,2	0,00815	303,2	89	3,85
14	$COCl_2 \rightarrow CO + Cl_2$ $n = 1$	655,0	$0,53 \cdot 10^{-2}$	745,0	$67,6 \cdot 10^{-2}$	698,2	104,5	0,8
15	$C_2H_5ONa + CH_3I \rightarrow C_2H_5OCH_3 + NaI$ $n = 2$	273,3	0,0336	303,2	2,125	288,2	10	0,87
16	$CH_2(OH)CH_2Cl + KOH \rightarrow CH_2(OH)CH_2OH + KCl$ $n = 2$	297,7	0,68	316,8	5,23	303,2	18	0,96
17	$CH_2ClCOOH + H_2O \rightarrow CH_2OHCOOH + HCl$ $n = 2$	353,2	$0,222 \cdot 10^{-4}$	403,2	0,00237	423,2	26	0,50

18	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $n = 2$	282,6	2,307	318,1	21,65	343,2	15	0,95
19	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$ $n = 2$	298,2	$0,653 \cdot 10^{-3}$	308,2	$1,663 \cdot 10^{-3}$	313,2	25	1,60
20	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$ $n = 2$	298,2	$16,09 \cdot 10^{-3}$	308,2	$37,84 \cdot 10^{-3}$	323,2	80	2,96
21	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $n = 2$	273,2	$2,056 \cdot 10^{-5}$	313,2	$109,4 \cdot 10^{-5}$	298,2	67	3,55
22	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$ $n = 2$	323,2	$5,5 \cdot 10^{-3}$	358,2	$294,0 \cdot 10^{-3}$	338,2	5	0,5
23	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{NaI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Na}(\text{CH}_3)\text{SO}_4$ $n = 2$	273,2	0,029	298,2	1,04	265,8	100	3,89
24	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HBr}$ $n = 2$	298,2	1,44	338,2	2,01	318,2	90	2,67
25	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ $n = 1$	298,2	0,765	328,2	35,5	313,2	15	1,85

2.3.1. Приклад розв'язання задачі

До п.1.: Енергію активації реакції знаходимо за інтегральною формулою, яка

походить з рівняння Ареніуса: $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$,

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (24)$$

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 298,2 \cdot 328,2}{328,2 - 298,2} \ln \frac{35,5}{0,765} = 104081,5 \text{ Дж / моль} = 104,082 \text{ кДж / моль}$$

До п.2: Передекспоненційний множник можна розрахувати за експоненційною формою рівняння Ареніуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (25)$$

$$k_0 = k / e^{-\frac{E_a}{RT}} = k \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (26)$$

Обчислюємо k_0 при двох температурах (значення повинні бути близькими) і знаходимо середнє значення:

$$k_{0_1} = 0,765 \cdot e^{\frac{104082}{8,314 \cdot 298,2}} = 1,306 \cdot 10^{18} \text{ дм}^3 / (\text{дм}^3 \cdot \text{моль})$$

$$k_{0_2} = 35,5 \cdot e^{\frac{104082}{8,314 \cdot 328,2}} = 1,306 \cdot 10^{18} \text{ дм}^3 / (\text{дм}^3 \cdot \text{моль})$$

$$\text{Тобто: } k_0 = 1,306 \cdot 10^{18} \text{ дм}^3 / (\text{дм}^3 \cdot \text{моль})$$

До п.3: Для обчислення константи швидкості даної реакції за T_3 також використаємо інтегральну форму рівняння Арреніуса (24):

$$\ln k_3 = \ln k_1 + \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_3 - T_1}{T_3 \cdot T_1} \right) = \ln 0,765 + \frac{104082}{8,314} \left(\frac{313,2 - 298,2}{313,2 \cdot 298,2} \right) = 1,743$$

$$k_3 = e^{1,743} = 5,714 \text{ дм}^3 / (\text{дм}^3 \cdot \text{моль})$$

До п.4: Дана реакція (вар.25) є реакцією 1-го порядку. Тому кількість вихідної речовини, що прореагувала за час τ , обчислюємо за формулою:

$$x = C_0 (1 - e^{-k_3 \tau}) = 1,85 (1 - e^{-5,71415}) \approx 1,85 \text{ моль/дм}^3.$$

До п. 5: Температурний коефіцієнт швидкості реакції обчислюємо за правилом Вант-Гофа:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (27)$$

$$\frac{35,5}{0,765} = \gamma^{\frac{328,2 - 298,2}{10}} = \gamma^3; \gamma = \sqrt[3]{\frac{35,5}{0,765}} = 3,59$$

До п. 6: Для того, щоб розрахувати, у скільки разів зросте швидкість реакції при підвищенні температури на 25 К, треба знайти відношення k_{T+25}/k_T за формулою Вант-Гофа(27), якщо правило виконується, або за інтегральною формулою Ареніуса (24).

Дана реакція підпорядковується правилу Вант-Гофа, тому:

$$k_{T+25}/k_T = \gamma^{2,5} = 3,59^{2,5} = 24,48 \text{ разів.}$$

2.4. Завдання 10. Кінетика гетерогенних процесів

Гранична розчинність речовини A у воді при температурі t_1 дорівнює $C_{нас}$ (табл. 3.7). За час τ_1 у посудині, що містить V (дм³) води, розчинилося n_1 моль речовини A . Швидкість процесу розчинення контролюється стадією дифузії. Певне значення товщини дифузійного шару (δ) підтримується перемішуванням розчину зі сталою швидкістю. Площа поверхні границі поділу фаз у ході дослідів залишається постійною ($S = \text{const}$).

1. Визначити константу швидкості процесу розчинення речовини A за рівнянням Щукарева (хв^{-1}).

2. Визначити кількість речовини A , що розчиниться за час τ_2 від початку процесу та побудувати графік залежності концентрації речовини A у розчині від часу, що пройшов з початку розчинення.

3. Розрахувати величину коефіцієнту масопереноса D/δ (см/с).

4. Визначити швидкість розчинення ($\text{г}/(\text{с}\cdot\text{м}^3)$) у момент часу τ_2 .

(Густина чистої води і розчину A прийняти рівною 1 г/см^3 . Зміною гleyкості розчину в ході процесу розчинення знехтувати).

Таблиця 2.9

Вихідні дані до завдання 10

Варі- ант	Речовина A	t_1 , °C	$C_{\text{нас}}$, г/100 г H_2O	τ_1 , хв	V , дм ³	n_1 , моль	S , см ²	τ_2 , хв
1	BaSO ₄	20	$2 \cdot 10^{-2}$	10	1	$1,29 \cdot 10^{-4}$	2	28
2	Ca(OH) ₂	30	0,153	100	1	$1,35 \cdot 10^{-3}$	1	250
3	HgI ₂	20	$5,91 \cdot 10^{-3}$	8	1	$4,4 \cdot 10^{-7}$	3,5	16
4	K ₂ SiF ₆	20	0,12	15	1	$5,1 \cdot 10^{-4}$	4	4
5	PbCrO ₄	20	$4,3 \cdot 10^{-6}$	20	2	$2,48 \cdot 10^{-9}$	2,5	35
6	TlBrO ₃	20	$3,46 \cdot 10^{-2}$	20	2	$6,0 \cdot 10^{-6}$	1	60
7	PbI ₂	20	$6,8 \cdot 10^{-2}$	7	2	$2,7 \cdot 10^{-5}$	3,5	24
8	CaSO ₄	10	0,1928	6	2	$1,32 \cdot 10^{-3}$	18	18
9	PbSO ₄	30	$4,9 \cdot 10^{-3}$	12	2	$3,3 \cdot 10^{-6}$	6	25
10	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	10	3,2	5	1	$2,4 \cdot 10^{-3}$	2	15
11	Li ₃ PO ₄	20	$3,9 \cdot 10^{-2}$	3	1	$5,16 \cdot 10^{-6}$	1	10
12	Na ₂ SiF ₆	0	0,43	3	1	$5,3 \cdot 10^{-4}$	4	33
13	RbClO ₄	0	0,5	4	1	$3,25 \cdot 10^{-4}$	5,5	28
14	Hg ₂ Cl ₂	0	$1,4 \cdot 10^{-4}$	10	1	$1,5 \cdot 10^{-7}$	2,5	26
15	PbI ₂	30	$9,0 \cdot 10^{-2}$	9	2	$1,3 \cdot 10^{-5}$	7	32
16	BaSiF ₆	20	$2,6 \cdot 10^{-2}$	14	2	$7 \cdot 10^{-5}$	5	5
17	CaSO ₄	30	0,209	13	2	$1,5 \cdot 10^{-3}$	9	55
18	Na ₂ SiF ₆	20	0,73	20	2	$8,2 \cdot 10^{-4}$	2	80
19	TlBrO ₃	40	$7,36 \cdot 10^{-2}$	6	2	$5,43 \cdot 10^{-5}$	1,5	54
20	Ag ₂ SO ₄	10	0,69	4	1	$9,6 \cdot 10^{-4}$	20	28
21	PbSO ₄	10	$3,5 \cdot 10^{-3}$	2	1	$9,9 \cdot 10^{-7}$	2	44
22	Ag ₂ SO ₄	30	0,88	11	1	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3	55
23	Hg ₂ Cl ₂	20	$2,0 \cdot 10^{-4}$	18	1	$1,3 \cdot 10^{-7}$	1,5	3
24	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	20	4,5	10	1	$7 \cdot 10^{-3}$	6	48
25	PbSO ₄	40	$5,6 \cdot 10^{-3}$	7	2	$2,4 \cdot 10^{-6}$	5	26

2.4.1. Приклад розв'язання задачі:

Швидкість процесу розчинення при постійному перемішуванні

контролюється стадією дифузії і описується рівнянням Фіка: $\frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx} S$,

диференціальна форма якого: $\frac{dn}{dt} = \frac{DS}{V\delta} (C_{\text{іаі}} - C)$, де

D – коефіцієнт дифузії речовини, що розчиняється;

S – площа поверхні речовини, що розчиняється;

V – об'єм розчинника;

δ – ефективна товщина дифузійного шару;

$C_{\text{нас}}$ – концентрація насиченого розчину;

C – концентрація розчину.

До п. 1 Потрібно визначити константу швидкості реакції за рівнянням Щукарева.

Виходячи з умови задачі, концентрація речовини в розчині змінюється з часом, тому розрахунки проводимо за наступними формулами:

$$k_{\delta \text{ііі}} = \frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \ln \frac{C_{\text{іаі}} - C_1}{C_{\text{іаі}} - C_2} \quad (28)$$

$$\frac{D S}{V \delta} = k_{\delta \text{ііі}} \quad (29)$$

Перерахуємо концентрацію насиченого розчину у моль/дм³.

Молекулярна маса BaSO₄ дорівнює 233 г/моль (об'єм води 1 дм³), тому:

$$C_{\text{іаі}} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot 10}{233 \cdot 1} = 8,583 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$C_1 = \frac{n_1}{V} = \frac{1,29 \cdot 10^{-4}}{1} = 1,29 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$k_{\delta \text{ііі}} = \frac{1}{10 - 0} \ln \frac{8,583 \cdot 10^{-4} - 0}{8,583 \cdot 10^{-4} - 1,29 \cdot 10^{-4}} = 1,63 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$$

До п.2: Визначимо кількість BaSO₄, що розчиниться за 28 хвилин від початку процесу за рівнянням (28):

$$1,63 \cdot 10^{-2} = \frac{1}{28 - 10} \ln \frac{8,583 \cdot 10^{-4} - 1,29 \cdot 10^{-4}}{8,583 \cdot 10^{-4} - C_2},$$

$$C_2 = 3,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

Оскільки об'єм розчину становить 1 дм³, то $n_2 = 3,15 \cdot 10^{-4}$ моль.

Для побудування графіка залежності концентрації BaSO_4 у розчині від часу, що пройшов від початку розчинення, обчислюємо концентрації BaSO_4 для декількох значень часу. Дані заносимо до таблиці 2.10.

Таблиця 2.10

τ , хв	0	10	28	35	45	∞
$C \cdot 10^4$, моль/дм ³	0	1,29	3,15	3,733	4,12	8,583

Будуємо графік:

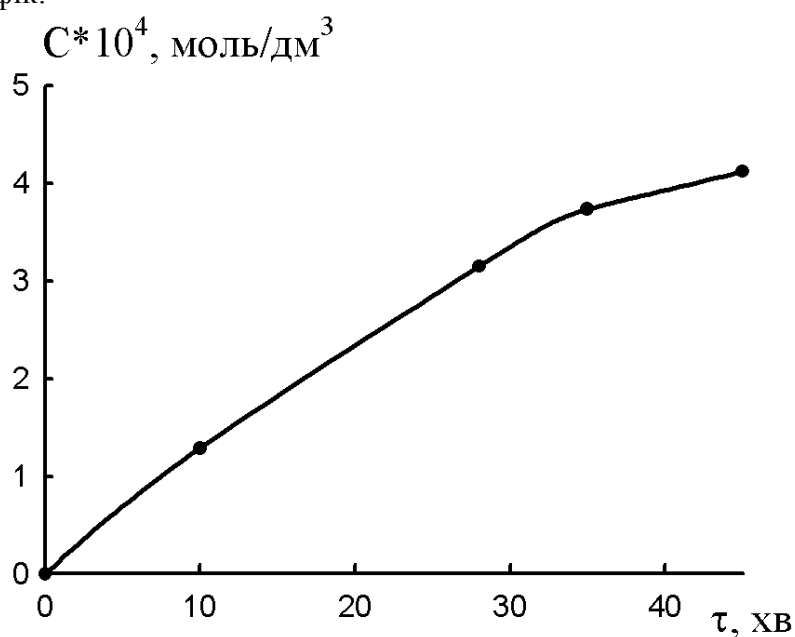


Рис. 5. Залежність концентрації BaSO_4 у розчині від часу, що пройшов від початку розчинення

До п.3: Величину $\frac{D}{\delta}$ обчислимо за рівнянням (29):

$$\frac{D}{\delta} = \frac{k_{\delta i \zeta} \cdot V}{S} = \frac{1,63 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{2} = 8,15 \tilde{n} / \tilde{\delta} \hat{a} = 0,136 \tilde{n} / \tilde{n}$$

До п.4: Швидкість гетерогенного процесу розчинення в момент часу τ визначається за рівнянням (30):

$$\omega_{\tau} = k_{\delta i \zeta} (\tilde{N}_{i \hat{n}} - \tilde{N}_{\tau}) \quad (30)$$

Тоді в момент часу τ_2 :

$$\omega_2 = 1,63 \cdot 10^{-2} (8,583 \cdot 10^{-4} - 3,15 \cdot 10^{-4}) \cdot \frac{233}{60} = 3,5 \cdot 10^{-5} \tilde{a} / (\tilde{n} \cdot \tilde{a} \tilde{i}^3) = 3,5 \cdot 10^{-2} \tilde{a} / (\tilde{n} \cdot \tilde{i}^3)$$

3.ПЕРЕЛІК КОНТРОЛЬНИХ ПИТАНЬ

для підготовки до контрольних робіт та іспиту

3.1. Формальна кінетика. Необоротні (односторонні) реакції n -х порядків

- 3.1.1. Як формулюється основний постулат хімічної кінетики?
- 3.1.2. Який фізичний смисл має константа швидкості хімічної реакції?
- 3.1.3. Які фактори впливають на величину константи швидкості хімічної реакції?
- 3.1.4. Яка розмірність константи швидкості хімічної реакції?
- 3.1.5. Які постулати (принципи) використовують у хімічній кінетиці?
- 3.1.6. Що називається швидкістю хімічної реакції? Чому вводять два терміни: "швидкість хімічної реакції" та "швидкість хімічної реакції за даною речовиною"? Поясніть їх відмінність на конкретному прикладі.
- 3.1.7. Яке рівняння для швидкості хімічної реакції є більш загальним:
 $\omega = -\frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn}{V d\tau}$ чи $\omega = -\frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dC_i}{d\tau}$ (де ν_i , n_i і C_i – стехіометричний коефіцієнт, кількість та концентрація i -тої вихідної речовини відповідно)?
- 3.1.8. Для реакції $aA + bB \rightarrow cC + dD$ (a , b , c , d – відповідні стехіометричні коефіцієнти) запишіть рівняння для швидкості хімічної реакції та швидкості за кожною речовиною.
- 3.1.9. У яких одиницях вимірюють швидкість хімічної реакції?
- 3.1.10. Які фактори впливають на швидкість хімічної реакції?
- 3.1.11. Що називають частинним порядком (порядком за даною речовиною) та загальним (повним) кінетичним порядком реакції? Що розуміють під терміном "псевдопорядок" реакції? Поясніть на прикладі.
- 3.1.12. Чи може порядок реакції приймати нульове, дробове, від'ємне значення?
- 3.1.13. Що називають молекулярністю хімічної реакції? Чому молекулярність хімічних реакцій не перевищує трьох?
- 3.1.14. В яких випадках молекулярність і порядок реакції співпадають?
- 3.1.15. Яку інформацію про хімічну реакцію можна отримати із залежності концентрації реагуючої речовини від часу?
- 3.1.16. Як визначити істинну швидкість хімічної реакції за кінетичною кривою?
- 3.1.17. Як змінюється концентрація продукту реакції з часом, якщо реакція має нульовий порядок?
- 3.1.18. Які реакції відносять до кінетично необоротних?
- 3.1.19. Запишіть та проаналізуйте кінетичне рівняння для необоротної реакції 1-го порядку в інтегральній формі.
- 3.1.20. Як залежить концентрація реагуючої речовини від часу для необоротної реакції 1-го порядку? Напишіть рівняння цієї залежності.
- 3.1.21. Запишіть кінетичне рівняння для необоротної реакції 2-го порядку у диференціальній формі для: а) однакових початкових концентрацій, б) неоднакових початкових концентрацій реагуючих речовин.
- 3.1.22. Яким рівнянням описується залежність концентрації реагуючих речовин від часу у випадку необоротної реакції 2-го порядку, якщо вихідні концентрації реагуючих речовин рівні?
- 3.1.23. Як графічно визначити значення константи швидкості необоротної реакції: а) 1-го порядку, б) 2-го порядку?
- 3.1.24. Запишіть кінетичне рівняння для необоротної реакції n -го порядку в інтегральній та диференціальній формах.
- 3.1.25. Що позначає термін "час напівперетворення"? Як його можна розрахувати для реакцій 1-го, 2-го та 3-го порядків?

3.1.26. Як зв'язані між собою час напівперетворення і концентрація вихідної речовини для необоротних реакцій 1-го, 2-го і n -го порядків у випадку однакових початкових концентрацій?

3.1.27. Які експериментальні дані необхідні для визначення порядку реакції?

3.1.28. Які способи визначення порядків реакції відносяться до групи диференціальних методів?

3.1.29. Які способи визначення порядків реакції відносяться до групи інтегральних методів?

3.1.30. У чому полягає метод "рівних концентрацій" Оствальда?

3.1.31. У чому сутність методу "ізолювання" для визначення порядків реакцій?

3.2. Формальна кінетика. Складні реакції 1-го порядку

3.2.1. Які реакції називаються складними? Наведіть 2-3 приклади.

3.2.2. Які постулати (принципи) використовують при дослідженні кінетики складних реакцій? Сформулюйте їх.

3.2.3. В якому випадку реакцію можна вважати кінетично оборотною? Чи можуть бути такі реакції термодинамічно оборотними?

3.2.4. Запишіть вираз для швидкості оборотної реакції першого порядку у диференціальному вигляді.

3.2.5. Нарисуйте кінетичні криві для реакції першого порядку $A \xrightleftharpoons{\quad} B$ для двох випадків: а) $C_{B0} = 0$; б) $C_{B0} > 0$.

3.2.6. Нарисуйте кінетичні криві для реакції першого порядку $A \xrightleftharpoons{\quad} B$ для двох випадків: а) $K_{\text{рівноваги}} > 1$; б) $K_{\text{рівноваги}} < 1$.

3.2.7. За якими рівняннями розраховують константи швидкості оборотних реакцій першого порядку?

3.2.8. Що позначає величина L у рівнянні $k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{L}{L-x}$ оборотної реакції 1-го порядку? Як визначити L ?

3.2.9. Напишіть рівняння для залежності x (перетвореної концентрації) від часу для оборотної реакції 1-го порядку.

3.2.10. Виведіть рівняння, яке зв'яже між собою константи швидкості прямої і зворотної стадій реакції $A \xrightleftharpoons{\quad} B$ з константою рівноваги цієї реакції.

3.2.12. Нарисуйте графік залежності швидкостей прямої та зворотної стадій від часу для реакції $A \xrightleftharpoons{\quad} B$, якщо початкова концентрація B дорівнює 0.

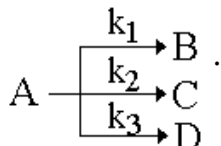
3.2.13. Які реакції називаються паралельними? Наведіть конкретні приклади.

3.2.14. Нарисуйте кінетичні криві залежностей C_A , C_B , C_C від часу для паралельної необоротної реакції $A \xrightarrow[k_2]{k_1} \begin{matrix} B \\ C \end{matrix}$, якщо $k_1 > k_2$.

3.2.15. Нарисуйте кінетичні криві речовин A , B і C для паралельної реакції $A \xrightarrow[k_2]{k_1} \begin{matrix} B \\ C \end{matrix}$, якщо $k_1 = k_2$.

3.2.16. Напишіть кінетичні рівняння для швидкостей окремих стадій паралельної реакції типу $A \xrightarrow[k_2]{k_1} \begin{matrix} B \\ C \end{matrix}$.

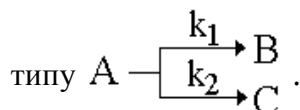
3.2.17. Напишіть вираз для загальної швидкості паралельної реакції типу



3.2.18. Як визначити константи швидкості окремих стадій паралельної реакції

типу $A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{cases}$? Які експериментальні дані необхідні для проведення цього розрахунку?

3.2.19. Виведіть рівняння для залежності C_A від часу для паралельної реакції



3.2.20. Які реакції називаються послідовними? Наведіть два приклади послідовних реакцій.

3.2.21. Що таке лімітуюча стадія?

3.2.22. Нарисуйте графік залежності концентрацій A, B і C від часу для послідовної реакції $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, якщо $k_1 \approx k_2$.

3.2.23. Від чого залежить час досягнення максимальної концентрації проміжного продукту B у послідовній реакції 1-го порядку $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$? Напишіть відповідну формулу.

3.2.24. Як розрахувати максимальну концентрацію речовини B у послідовній реакції 1-го порядку $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$? Від чого залежить її значення?

3.2.25. За якими рівняннями можна розрахувати концентрації вихідної речовини A та продукту C послідовної реакції першого порядку у будь-який момент часу?

3.2.26. Запишіть вирази для швидкостей змінювання концентрацій вихідної речовини A та продуктів B і C послідовної реакції $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, якщо x – перетворена концентрація речовини A, y – поточна концентрація речовини C.

3.2.27. Як зміниться час досягнення максимальної концентрації речовини B ($\tau_{\max}$) у послідовній реакції $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, якщо під впливом каталізатора константа швидкості k_2 зросте, а k_1 не зміниться?

3.3. Залежність швидкості хімічної реакції від температури

3.3.1. Як залежить швидкість гомогенних хімічних реакцій від температури? Запишіть та проаналізуйте відповідні рівняння.

3.3.2. Що таке енергія активації хімічної реакції? На основі яких експериментальних даних і яким чином можна розрахувати значення енергії активації?

3.3.3. Запишіть рівняння закону діючих мас і вкажіть на які величини у ньому і як впливає температура.

3.3.4. Як формулюється правило Вант-Гофа для температурної залежності швидкості хімічної реакції? Для яких реакцій воно використовується? Яким чином можна розрахувати значення температурного коефіцієнту швидкості хімічної реакції?

3.3.5. Як залежить константа швидкості реакції від температури відповідно до рівняння Ареніуса?

3.3.6. Які розмірності мають і які значення можуть приймати енергія активації та передекспоненційний множник?

3.3.7. Запишіть рівняння Ареніуса у диференціальному вигляді і проінтегруйте його.

3.3.8. На основі яких експериментальних даних і яким чином можна розрахувати значення енергії активації швидкості хімічної реакції графічним методом?

3.3.9. На основі яких експериментальних даних і яким чином можна розрахувати значення передекспоненційного множника?

3.3.10. Який вигляд має графік залежності логарифма константи швидкості хімічної реакції від T^{-1} ? Що можна визначити за цим графіком?

3.3.11. Нарисуйте графік залежності константи швидкості хімічної реакції від температури, якщо енергія активації: а) $E > 0$; б) $E \approx 0$.

3.3.12. Виведіть рівняння, яке зв'язує значення енергії активації реакції та температурного коефіцієнта Вант-Гофа.

3.3.13. Використовуючи рівняння Ареніуса, розрахувати, за яких величин енергії активації виконується правило Вант-Гофа.

3.3.14. Залежність константи швидкості деякої реакції від температури виражається рівнянням $\lg k = -a/T + b \lg T + c$ (де a , b , c – емпіричні константи). Як розрахувати енергію активації цієї реакції при температурі T_1 ?

3.3.15. За сталих концентрацій реагуючих речовин швидкість реакції при температурі T_1 удвічі вища, ніж при T_2 . Як за цими даними визначити величину похідної $\frac{d \ln k}{dT}$ при температурі T_3 для цієї реакції?

3.3.16. Дві реакції першого порядку мають однакові передекспоненційні множники, але різні енергії активації: $E_2 - E_1 = \Delta E$. Як розрахувати відношення констант швидкості цих реакцій k_2/k_1 при певній температурі T_1 ?

3.4. Теорії хімічної кінетики

3.4.1. Який існує зв'язок між швидкістю реакції та числом співударів молекул?

3.4.2. На яких припущеннях ґрунтується теорія активних зіткнень Ареніуса?

3.4.3. Що розуміють під частотою подвійних зіткнень Z_0 ?

3.4.4. Назвіть основні положення теорії активних зіткнень.

3.4.5. Як розрахувати повне число зіткнень між однаковими молекулами у 1 м^3 газу за 1 с відповідно до молекулярно-кінетичної теорії?

3.4.6. Як розрахувати повне число зіткнень у 1 м^3 газу за 1 с для молекул різних видів?

3.4.7. Чому дорівнює число активних зіткнень відповідно до закону розподілу Максвелла-Больцмана?

3.4.8. Який зв'язок існує між дослідною та істиною енергіями активації відповідно до теорії активних зіткнень?

3.4.9. Що включає передекспоненційний множник у рівнянні Ареніуса за теорією активних зіткнень?

3.4.10. Що являє собою стеричний фактор відповідно до теорії активних зіткнень і як визначити його величину?

3.4.11. Назвіть основні недоліки теорії активних зіткнень.

3.4.12. На яких припущеннях ґрунтується теорія активованого комплексу (перехідного стану)?

3.4.13. Як пов'язані між собою теплота активації $\Delta H^\ddagger$ і експериментальна енергія активації E_a для реакції 1-го порядку при сталих P і T відповідно по теорії абсолютних швидкостей хімічних реакцій?

3.4.14. Що враховує трансмісійний множник χ у рівнянні теорії перехідного стану? Яка його розмірність? Які значення він може приймати?

3.4.15. Що таке ентропія активації і як її можна розрахувати?

3.4.16. Напишіть основне рівняння теорії перехідного стану для процесу при V , $T = \text{const}$.

3.4.17. Чи може і в яких випадках ентропія активації бути меншою нуля?

3.4.18. Зобразіть графічно змінювання потенціальної енергії уздовж шляху реакції за теорією перехідного стану.

3.4.19. Який фізичний смисл має істина енергія активації з позиції теорії активованого комплексу?

3.4.20. Що таке активований комплекс і чим від відрізняється від проміжних частинок?

3.4.21. Який смисл стеричного фактору відповідно до теорії перехідного стану і які дані необхідні для його теоретичного розрахунку?

3.5. Мономолекулярні реакції та реакції у розчинах

3.5.1. За якою схемою проходять мономолекулярні реакції у газовій фазі за Ліндеманом?

3.5.2. Сформулюйте основні положення теорії Ліндемана та виведіть кінетичне рівняння для швидкості мономолекулярної реакції за цією теорією.

3.5.3. Як змінюється порядок мономолекулярної газової реакції при змінюванні тиску?

3.5.4. Як впливає іонна сила розчину на швидкість реакції між іонами?

3.5.5. Як впливає на швидкість реакції між іонами Fe^{2+} і $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ введення у водний розчин сульфату калію?

3.5.6. Нарисуйте графік залежності $\lg\left(\frac{k}{k_0}\right) = f(\sqrt{I})$ для реакції $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ з

OH^- у розбавленому водному розчині при 298 К (I – іонна сила розчину, k і k_0 – константи швидкості цієї реакції у даному та нескінченно розведеному розчинах відповідно). Вкажіть, чому дорівнює тангенс кута нахилу цієї залежності.

3.5.7. Як і чому впливає розчинник, у якому проходить реакція, на константу швидкості?

3.5.8. Як впливає сольватація на кінетичні характеристики хімічної реакції?

3.5.9. У чому полягає первинний та вторинний сольові ефекти впливу на швидкість хімічних реакцій у розчинах?

3.6. Ланцюгові, фотохімічні та радіаційно-хімічні реакції

3.6.1. Які реакції називають ланцюговими. Якими особливостями характеризується кінетика ланцюгових хімічних реакцій?

3.6.2. У чому полягає сутність методу стаціонарних концентрацій Боденштейна? У яких випадках він застосовується?

3.6.3. Що називається довжиною ланцюга у ланцюговій реакції? Від яких чинників вона залежить?

3.6.4. Що таке ланцюгова реакція з нерозгалуженим ланцюгом? Наведіть конкретний приклад. Яким методом користуються при кінетичному аналізі ланцюгових реакцій з нерозгалуженим ланцюгом?

3.6.5. Як пояснюється залежність швидкості розгалуженої ланцюгової реакції від тиску та температури? Що таке півострів спалахування?

3.6.6. Від чого залежать границі спалахування у розгалужених ланцюгових реакціях?

3.6.7. Запишіть та поясніть вираз для швидкості ланцюгової реакції з розгалуженим ланцюгом (за ймовірнісною теорією).

3.6.8. Нарисуйте графік залежності швидкості розгалуженої ланцюгової реакції від тиску та прокоментуйте його.

3.6.9. Що таке ланцюговий вибух? Що таке тепловий вибух?

3.6.10. Наведіть основні особливості фотохімічних реакцій.

3.6.11. Виведіть та проаналізуйте рівняння для швидкості фотохімічної реакції.

3.6.12. Сформулюйте основні закони фотохімії.

3.6.13. Що таке квантовий вихід? Чому у деяких випадках він менший одиниці, а у деяких – більший одиниці?

3.6.14. Запишіть та прокоментуйте рівняння закону Ламберта-Бугера-Бера.

3.6.15. Чи впливає і як температура на швидкість фотохімічних реакцій?

3.6.16. Які процеси відносять до радіаційно-хімічних? У чому їх особливість?

3.7. Гомогенний каталіз

3.7.1. Що таке каталіз? Назвіть основні особливості каталітичних реакцій.

3.7.2. Які основні уявлення використовують для пояснення дії каталізатора?

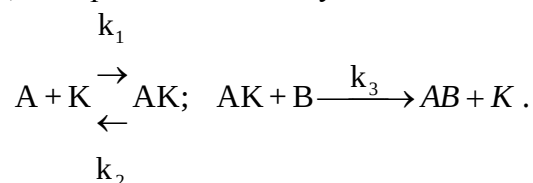
3.7.3. Що таке каталізатор та інгібітор хімічної реакції?

3.7.4. Поясніть причину зміни енергії активації реакції у гомогенному каталізі.

3.7.5. Наведіть основні положення теорії гомогенного каталізу (теорії проміжних продуктів).

3.7.6. Зобразіть та поясніть енергетичні діаграми для ходу реакції при злитому і роздільному механізмах гомогенного каталізу.

3.7.7. Запишіть та проаналізуйте вираз для швидкості гомогенно-каталітичної реакції, що проходить за наступною схемою:



3.7.8. Що розуміють під каталітичною активністю та селективністю каталізатора?

3.7.9. Запишіть та поясніть рівняння Бренстеда-Поляні. Для чого воно використовується?

3.7.10. Чи змінюється величина константи рівноваги реакції при використанні каталізатора? Відповідь аргументуйте.

3.7.11. За якими схемами проходить загальний та специфічний кислотно-основний каталіз?

3.7.12. Запишіть вираз для швидкості гомогенної хімічної реакції 1-го порядку за реагуючою речовиною А для специфічного кислотно-основного каталізу, що здійснюється одночасно іонами H^+ та OH^- .

3.7.13. Які реакції називають автокаталітичними? Які особливості кінетики цих реакцій?

3.8. Гетерогенна кінетика. Гетерогенний каталіз

3.8.1. Назвіть особливості та стадії гетерогенно-каталітичних процесів.

3.8.2. Запишіть та проаналізуйте рівняння для ефективної константи швидкості гетерогенної реакції.

3.8.3. Що називається процесом дифузії? Запишіть математичний вираз першого закону Фіка.

3.8.4. Виведіть рівняння для швидкості гетерогенної хімічної реакції, що лімітується стадією стаціонарної дифузії.

3.8.5. Що таке коефіцієнт масопередачі? Від яких параметрів залежить його величина?

3.8.6. Нарисуйте та поясніть залежність константи швидкості гетерогенної хімічної реакції від температури в координатах рівняння Ареніуса.

3.8.7. Як може змінитися механізм гетерогенного процесу з підвищенням температури?

3.8.8. За якими ознаками можна судити, яка стадія є лімітуючою у гетерогенній реакції – хімічна взаємодія чи дифузія реагенту?

3.8.9. За яким порядком проходять гетерогенні реакції, у яких лімітуючою є стадія стаціонарної дифузії до поверхні поділу фаз? Запишіть відповідне рівняння.

3.8.10. Запишіть та прокоментуйте рівняння для закону діючих поверхонь.

3.8.11. Запишіть та проаналізуйте рівняння Ленгмюра-Хіншельвуда для мономолекулярної необоротної гетерогенно-каталітичної реакції.

3.8.12. Як змінюється швидкість та порядок мономолекулярної гетерогенно-каталітичної газової реакції при підвищенні тиску? Відповідь поясніть.

3.8.13. На яку величину і чому дослідна енергія активації гетерогенно-каталітичної реакції менше енергії активації тієї ж самої реакції, що проходить без каталізатора?

3.8.14. Які сучасні теоретичні уявлення в гетерогенному каталізі існують?

3.8.15. Які стадії є специфічними у гетерогенно-каталітичних реакціях?

3.8.16. Яке рівняння було запропоновано Щукаревим для кінетики процесу розчинення твердого тіла? Від яких параметрів залежить константа швидкості розчинення твердих тіл?

3.9. Електрохімічна кінетика

3.9.1. Які реакції називають електрохімічними? Назвіть особливості кінетики та основні стадії електрохімічних реакцій.

3.9.2. За якою величиною визначають швидкість електрохімічної реакції? Від чого залежить ця величина і яка її розмірність?

3.9.3. Що таке струм обміну?

3.9.4. Що таке поляризація електрода? Як кількісно характеризується це явище?

3.9.5. Що таке поляризаційна крива? Від чого залежить вигляд поляризаційної кривої?

3.9.6. Основні положення теорії концентраційної поляризації.

3.9.7. Запишіть та поясніть рівняння поляризаційної кривої для оборотного електродного процесу, що лімітується стаціонарною дифузією реагенту до поверхні електрода. Який вигляд має ця поляризаційна крива?

3.9.8. Що таке граничний струм? Від чого залежить його величина?

3.9.9. Назвіть основні положення теорії сповільненого розряду та запишіть рівняння для швидкості електродного процесу за цією теорією.

3.9.10. Запишіть та поясніть рівняння Тафеля. Від чого залежать значення коефіцієнтів **a** і **b** у цьому рівнянні? Як визначають ці коефіцієнти на основі експериментальних даних?

4. НАРАХУВАННЯ РЕЙТИНГОВИХ БАЛІВ

4.1. Правила нарахування рейтингових балів

1. Рейтинговий бал, при якому робота вважається виконаною (рівень допуску), є 35% від максимального балу з округленням в більший бік.

2. Рейтинг, при якому робота вважається залікованою (рівень заліку), є 51% від максимального балу з округленням в більший бік.

3. За роботу, що здана достроково або з видатною якістю, рейтинг може бути збільшено до 25% з округленням в менший бік.

4. За роботу, яка здана невчасно, рейтинг може бути зменшений до 50% з округленням в більший бік, причому, він не може бути нижчим, ніж рівень заліку, якщо робота виконана на відмінно, або допуску, якщо робота виконана на задовільно.

5. Від'ємний рейтинг (зняття балів) за порушення дисципліни або з інших причин є неприпустимим.

6. За роботу, яка не досягла рівня допуску, проставляється нульовий рейтинг, а робота вважається невиконаною.

7. При перевищенні рейтингу за семестр понад 100 балів він вважається рівним 100 балам.

4.2. Таблиця відповідності оцінок та балів за європейською і національною шкалами

Максималь- ний бал за роботу	Залік					Допуск	Недо- пуск
	Відмінно		Добре	Задовільно			
	A	B		C	D		
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	1	1	1	1	1	0
2	2	2	2	2	2	1	0
3	3	3	3	2	2	2	0
4	4	4	3	3	3	2	0
5	5	5	4	4	3	2	0
6	6	6	5	4	4	3	0
7	7	7	6	5	4	3	0
8	8	7	6	5	4	3	0
9	9	8	7	6	5	4	0
10	10	9	8	7	6	4...5	0
11	11	10	8..9	7	6	4..5	0
12	12	11	9..10	8	7	5..6	0
1	2	3	4	5	6	7	8
13	13	12	9..11	8	7	5..6	0
14	14	13	10..12	9	8	5..7	0
15	15	13..14	11..12	10	8..9	6..7	0
16	16	14..15	11..13	10	9	6..8	0
17	17	15..16	12..14	11	9..10	6..8	0
18	18	16..17	13..15	11..12	10	7..9	0
19	19	17..18	13..16	12	10..11	7..9	0
20	20	18..19	14..17	13	11..12	7..10	0
21	21	19..20	15..18	13..14	11..12	8..10	0
22	22	19..21	15..18	14	12..13	8..11	0
23	23	20..22	16..19	14..15	12..13	9..11	0
24	24	21..23	17..20	15..16	13..14	9..12	0
25	24..25	22..23	17..21	16	13..15	9..12	0
26	25..26	23..25	18..22	16..17	14..15	10..13	0
27	26..27	24..25	19..23	17..18	14..16	10..13	0
28	27..28	25..27	19..24	18..19	15..17	10..14	0
29	29..30	25..28	20..24	18..19	15..17	11..14	0
30	29..30	26..28	21..25	19..20	16..18	11..15	0
35	34..35	31..3	24..30	22..23	18..21	13..17	0
40	39..40	35..38	27..34	25..26	21..24	14..20	0
45	44..45	39..43	31..38	28..30	23..27	16..22	0
50	48..50	43..47	34..42	31..33	26..30	18..25	0

5. СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Физическая химия / Годнев И. Н., Краснов К. С., Воробьев Н. К. и др. / Под ред. К. С. Краснова. - М.: Высш. шк., 1982. - 687 с.
2. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. - М.: Высш. шк., 1988. - 496 с.
3. Еремин Е. Н. Основы химической кинетики. М.: Высш. шк., 1976. - 502 с.
4. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. - М.: Химия, 1985. - 590 с.
5. Семиохин И. А., Страхов Б. В., Осипов А. И. Кинетика химических реакций.

- М.: Изд-во МГУ, 1995. - 351 с.

6. Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В. Сборник примеров и задач по физической химии. - М.: Высш. шк., 1976. - 381 с.

7. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А. М. Пономаревой. - Л.: Химия, 1983. - 232 с.

8. Кудряшов И.В., Каретникова Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. - М.: Высш. шк., 1991 - 526 с.

9. МУ № 714 (254). Методичні вказівки до лабораторного практикуму за розділом "Хімічна кінетика" курсу "Фізична хімія" для студентів III курсу хіміко-технологічних спеціальностей. 2002.

10. МУ № 896. Методичні вказівки до практичних занять та самостійної роботи з курсу "Фізична хімія"(розділ "Хімічна кінетика") для студентів II-III курсів. 2002.