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

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

ДО САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ НАПРЯМКУ 0513
З КУРСУ “ФІЗИЧНА ХІМІЯ”
ЗА КРЕДИТНО-МОДУЛЬНОЮ СИСТЕМОЮ
Частина III

РОЗДІЛ ″ХІМІЧНА КІНЕТИКА І КАТАЛІЗ″

Дніпропетровськ УДХТУ 2010

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

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

ДО САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ НАПРЯМКУ 0513 З КУРСУ “ФІЗИЧНА ХІМІЯ” ЗА КРЕДИТНО-МОДУЛЬНОЮ СИСТЕМОЮ

ЧАСТИНА III

(Розділ ″Хімічна кінетика і каталіз″)

Затверджено на засіданні
кафедри фізичної хімії.
Протокол № 11 від 20.04.10

Дніпропетровськ УДХТУ 2010
Методичні вказівки до самостійної роботи студентів напрямку 0513 з курсу "Фізична хімія" за кредитно-модульною системою. Частина III. Розділ «Хімічна кінетика і каталіз» /Укл.: Л.В.Крюкова, В.С.Проценко, Т.Є.Бутиріна. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2010. – 58 с.

Укладачі: Л.В. Крюкова, канд.хім.наук, доцент
В.С. Проценко, канд.хім.наук, доцент
Т.Є. Бутиріна, канд.хім.наук, асистент

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

Навчальне видання

Методичні вказівки до самостійної роботи студентів напрямку 0513 з курсу "Фізична хімія" за кредитно-модульною системою. Частина III. Розділ «Хімічна кінетика і каталіз»

Укладачі: КРЮКОВА Любов В'ячеславівна
ПРОЦЕНКО Вячеслав Сергійович
БУТИРІНА Тетяна Євгенівна

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

Підписано до друку . .10. 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 Інком центру

ЗМІСТ

1.ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА 4
1.1.Розподіл навчальних годин курсу ″Фізична хімія″ у п’ятому семестрі 4
1.2.Тематичний план та зміст лекційного курсу 5
1.3. Графік навчального процесу за дисципліною “Фізична хімія” III курс, V-й семестр (4/6) (зразок) 9
1.4. Самостійна робота студентів 11
2.ДОМАШНІ РОЗРАХУНКОВІ ЗАВДАННЯ 12
2.1.Завдання 1. Формальна кінетика. Необоротні (односторонні) реакції *n*-х порядків. 12
2.2.Завдання 2. Формальна кінетика. Складні реакції 1-го порядку 21
2.2.1.Завдання 2а. Послідовні реакції 21
2.2.2 Завдання 2б. Паралельні реакції 23
2.3.Завдання 3. Залежність швидкості хімічних реакцій від температури 26
2.4.Завдання 4. Залежність швидкості хімічних реакцій від температури і теорії кінетики. 30
2.5. Завдання 5. Кінетика та механізм складних реакцій. Метод стаціонарних концентрацій Боденштейна 36
2.6. Завдання 6. Кінетика гетерогенних процесів 38
2.7. Завдання 7. Адсорбція газів та пари на твердій поверхні 41
2.8. Завдання 8. Особливості кінетики каталітичних реакцій 46
3.ПЕРЕЛІК КОНТРОЛЬНИХ ПИТАНЬ 49
4.СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 58

1.ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА

1.1.Розподіл навчальних годин курсу "Фізична хімія" у п’ятому семестрі

Тетраместр	9
Усього за навчальним планом, (годин/кредитів)	**180/5**
Аудиторні заняття, год:	***72***
– лекції	32
– лабораторні	32
– практичні	8
Самостійна робота, год:	***90***
– підготовка до лекцій	12
– підготовка до лабораторних робіт	16
– підготовка до практичних занять	8
– опрацювання тем, які не викладаються на лекціях	6
– підготовка до модульних контрольних робіт	12
– підготовка до іспиту	18
Виконання індивідуальних завдань, *год*:	
– домашніх розрахункових завдань	18
– розрахунково-графічних робіт	–
– курсових робіт	–
Контрольні заходи, год:	***18***
– кількість модулів в тетраместрі	2
– підсумковий контроль	**іспит**

1.2. Тематичний план та зміст лекційного курсу до розділу «Хімічна кінетика і каталіз»

(V-й семестр)

VI. Хімічна кінетика.	годин
29. Формальна кінетика. Загальні поняття. 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.	2
30. 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
31. Складні хімічні реакції. Постулати, що використовують при виводі кінетичних рівнянь складних хімічних реакцій. Двосторонні, паралельні та послідовні реакції першого порядку, кінетичні рівняння. Кінетичні криві.	2
32. Вплив темератури на швидкість хімічних реакцій. Правило Вант-Гоффа. Коефіцієнт Вант-Гоффа. Рівняння Арреніуса. Енергія активації. Дослідне визначення енергії активації.	2
33. Теоріїї хімічної кінетики. Теорія активних співударянь (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. (1 год.)*	2 *СР*
34. Особливості кінетики окремих реакцій з погляду теорій кінетики. Реакції у розчинах. Метод стаціонарних концентрацій Боденштейна. Вплив сольватації на кінетичні характеристики. Застосування теорії абсолютних швидкостей до реакцій у розчинах. Співвідношення Бренстеда - Б'єрума. Вплив іонної сили розчину на швидкість реакцій між іонами. *Механізм мономолекулярних реакцій. Теорія Ліндемана.(1 година)*	2 *СР*

<u>35. Кінетика ланцюгових реакцій. Фотохімічні і радіаційно-хімічні реакції.</u> Особливості і основні стадії ланцюгових реакцій. Застосування метода стаціонарних концентрацій Боденштейна для виведення кінетичного рівняння. Реакції з нерозгалуженим і розгалуженим ланцюгами. Імовірнісна теорія ланцюгових реакцій. Ланцюговий механізм спалахнення (низькотемпературний вибух). "Півострів" спалахнення. Теплове спалахнення.	2
<u>36. 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>37. Кінетика гетерогенних процесів.</u> Класифікація (прості, гетерогенно-каталітичні реакції), загальні закономірності гетерогенних реакцій (стадійність, лімітуюча стадія, співвідношення констант швидкості стадій). Кінетика простих гетерогенних реакцій. Характеристика транспортної стадії (дифузія, конвекція, міграція). Швидкість дифузії. Класифікація дифузійних процесів (стаціонарна, нестаціонарна, обмежена, необмежена). Теорія кінетики простих гетерогенних процесів в умовах стаціонарної конвективної дифузії. Аналіз кінетичного рівняння для випадку контролю різних стадій. Вплив температури та перемішування на кінетику простих гетерогенних процесів. Кінетика реакцій, перебігаючи в умовах нестаціонарної дифузії. *Кінетика топохімічних реакцій. Деякі кінетичні моделі топохімічних реакцій. (1 год.)*	2 СР

<u>38. Особливості адсорбційної стадії в гетерогенних процесах.</u> Характеристика адсорбційної стадії. Адсорбція на межі розділу тв/газ. Природа адсорбційних сил. Фізична адсорбція. Хемосорбція. Залежність швидкості хемосорбції від температури. Внесок різних взаємодій до енергії адсорбційних фізичних сил. Специфічні сили - водневий зв'язок, донорно-акцепторна взаємодія, утворення поверхневих сполук. Модельний опис адсорбції. Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Адсорбція суміші газів. Недоліки теорії. Ізотерма Тьомкіна, Фрейндліха. Потенціальна теорія адсорбції Поляні. Адсорбційний потенціал, характеристичні криві. Найбільш характерні типи експериментальних ізотерм. Теорія та ізотерма БЕТ. Адсорбція газів та пари на пористих адсорбентах. Капілярна конденсація, явище гістерезіса. Характеристика твердих адсорбентів за Дубініним. Розрахунки за характеристичними кривими, рівняння Дубініна – Радушкевича..	4
<u>39. Особливості кінетики електрохімічних реакцій.</u> Основні поняття. Дифузійна електрохімічна кінетика. Основи полярографії. Кінетика для стадії сповільненого розряду. Корозія металів.	2
<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. Кислотно-основний каталіз: Специфічний і загальний. Кінетичні рівняння. Залежність ефективної константи швидкості від pH 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. Формальна кінетика гетерогенно-каталітичних процесів.</u> Кінетика Ленгмюра –Хіншельвуда. Закон діючих поверхонь. Виведення та аналіз рівняння для мономолекулярної реакції, що перебігає у зовнішньо-кінетичній області для сповільненої хімічної стадії. Виведення та аналіз рівняння для бімолекулярної реакції, яка перебігає з кінетичним контролем. Рівняння, що враховує вплив масопереносу у кінетиці гетерогенно-каталітичних реакцій. Вплив температури на швидкість гетерогенно-каталітичних реакцій. Залежність величини ефективної енергії активації від теплоти адсорбції. Співвідношення констант швидкості гомогенної та гетерогенно-каталітичної реакцій. Аналіз експериментальних даних по порівнянню кінетики гетерогенно-каталітичних процесів на різних каталізаторах, роль стеричного фактору.	4
<u>42. Гетерогенний каталіз та каталізатори</u> Особливості каталізаторів (каталітична активність та селективність, модифікація, каталіз на носіях, інгібування, старіння). Теорії каталізу. Еволюція теоретичних уявлень про каталітичну активність (2 год.)	2 *СР*

1.3. Графік навчального процесу за дисципліною «Фізична хімія»
III курс, V- семестр(4/6) (зразок)

Тиж-день	Кіль-кість годин	Зміст занять та види контролю	Бали за рейтинговою карткою	Літера-тура
1	4	**ЛПЗ**: Загальні поняття хімічної кінетики: швидкість, ЗДМ, константа швидкості, порядок реакції. Необоротні хімічні реакції. (0,5 – 2 бали студент може отримати за активну участь: вирішування задач біля дошки, тощо) **Видача ДЗ (**4 задачи за вибором лектора), №№ МВ, тем Л.Р. Інструктаж з ТБ.	0,5-2	[1, 2 ,4, 10,11]
2	2 4	**ПЗ:** Визначення частинних та загальних порядків реакції. Розрахунки за кінетичними рівняннями необоротних реакцій. **ЛР№18**. Кінетика хімічних реакцій. (Від 3-х до 6 балами оцінюють виконання і звіт з експериментальної лабораторної роботи).	0,5-2 **3-6**	[1, 2 ,4, 10]
3	4	**ПЗ:** Складні реакції. Кінетичні криві. **ЛРЗ№19.** Кінетика хімічних реакцій.. Визначення впливу температури на швидкість хімічних реакцій. І яннавутсеТ**- за темами 29-32. Захист ДЗ 1	0,5-2 **2-5** **2-5**	[1, 2 ,4, 11]
4	2 4	**ПЗ:** Залежність швидкості хімічної реакції від температури. Теорії кінетики. Дослід-на та істинна енергія активації. Передекспоненційний множник. Стеричний фактор. Ентальпія та ентропія активації. **ЛР №20**. Кінетика хімічних реакцій. Захист ДЗ 2 23 имамет аз яннавутсеТ**-35.	0,5-2 **2-5** **1-3**	[1, 2 ,4, 10]

5	2 2	***ЛРЗ № 21.** Визначення кінетичних параметрів хімічних реакцій. **ПЗ:** Кінетика ланцюгових реакцій. Метод Боденштейна. Тестування ІІ- за темами 33-36.	**6-15** 0,5-2 **2-5**	[1, 2 ,4, 11]
6	2 4	**ПЗ №15** . Фотохімічні та радіаційні реакції. Кінетика реакцій у розчинах **ЛР №22**.Гомогений каталіз.	0,5-2 **3-6**	[1, 2 ,4, 10]
7	4	**ПЗ:** Кінетика гетерогенних процесів. Особливості каталітичних реакцій. Енергетичні діаграми. Тестування ІІІ за темами 37,39, 40 Захист ДЗ 3.	0,5-2 **2-5** **2-5**	[1, 2 ,4]
8	2 4	**Модульна контрольна робота № 3,** (теми 29-41) **ЛР №24**. Гомогенний і гетерогенний каталіз. .	**9-25** **2-5**	[1, 2 ,4, 10]
9	3	ПЗ Тестування IV за темами 38,41,42 Захист ДЗ 4	0,5-2 **2-5** **1-3**	[1, 2 ,4, 13]

*ЛРЗ студенти виконують під час занять за варіантами вказаних завдань під керівництвом викладача.
**На письмове тестування надається 10 хв.

1.4. Самостійна робота студентів

Мета самостійної роботи студента полягає в тому, щоб навчити студентів самостійно працювати з навчальною, науковою та довідниковою літературою, застосовувати теоретичні знання до вирішення практичних завдань, створювати нові знання на основі того, що їм стало відомо при вивченні фізичної хімії на лекціях, практичних і лабораторних заняттях, закріпити і усвідомити на рівні практичного використання теоретичні знання курсу, засвоювати розділи інших дисциплін, що базуються на курсі фізичної хімії.

Самостійна робота студента при вивченні розділу "Хімічна кінетика" передбачає виконання таких видів робот:

1. Самостійне опрацювання усіма студентами окремих тем програми (див. «Тематичний план та зміст лекцій») за допомогою рекомендованої літератури.

2. Виконання індивідуальних розрахункових завдань (4 завдання обов'язкового циклу) усіма студентами. (теми завдань та варіанти видаються викладачем індивідуально кожному студенту). При захисті завдань використовують контрольні питання (див. нижче). Аналогічні питання використовують при тестуванні та в модульній контрольній роботі.

3.Самостійною роботою студента є також: підготовка до лекцій, лабораторних та практичних занять, підготовка до модульної контрольної роботи та іспиту.

4. Не є обов'язковою і виконується студентами за бажанням і за узгодженням з викладачем за додаткові бали: розв'язання додаткових задач (1-2 бали); участь у олімпіадах з фізичної хімії. В олімпіаді беруть участь за бажанням студенти, які добре навчаються. Студенти з низьким рейтингом до участі в олімпіадах не допускаються.

Домашні завдання для самостійного опрацювання окремих розділів програми

Вид та тема завдання	Кількість годин СР	Діяльність студентів	Рекомендована література
1	2	3	4
Тема 33. Питання:Застосування ТПС до оцінки передекспоненційного множника в елементарних реакціях.	1	Опрацювати наведені теми самостійно за допомогою рекомендованої літератури.	[1-3,5,6]

Тема 34. Питання: Механізм мономолекулярних реакцій. Теорія Ліндемана.	1		[2,5,6]
Тема37. Питання: Кінетика топохімічних реакцій. Деякі кінетичні моделі топохімічних реакцій.	2		[2,5,6]
Тема42. Питання: Еволюція теоретичних уявлень про каталітичну активність.	2		[4,6]

2.ДОМАШНІ РОЗРАХУНКОВІ ЗАВДАННЯ.

2.1.Завдання 1. Формальна кінетика. Необоротні (односторонні) реакції *n*-х порядків.

Користуючись даними про хід даної реакції ***A***, яка проходить за температури ***T*** (K) (табл. 2.1), виконати наступні завдання.

1. Визначити концентрації вихідної речовини ($C_{вих}$) у моль/м^3 для кожного вказаного у таблиці 2.1 моменту часу τ_i і побудувати графік залежності $C_{вих} = f(\tau)$*.

2. Обчислити значення $\ln C_{вих}$ та $1/C_{вих}$ для усіх моментів часу і побудувати 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.

4. Обчислити константу швидкості даної хімічної реакції.

5. Записати кінетичне рівняння для реакції ***A*** у диференціальному та інтегральному вигляді.

6. Визначити кількість вихідної речовини (у моль/м^3), яка прореагує до моменту часу τ_1.

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

---

* 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.

Таблиця 2.1

Вихідні дані до завдання 1

Варі-ант	Реакція *A*, Метод контролю за ходом реакції (**z**), температура (T)	Час τ_i, хв	Значення **z**	τ_1, хв
1	$2NCl_3$ (рідина) $\rightarrow N_2 + 3Cl_2$ **z** – об'єм N_2, $см^3$; Cl_2 поглинається T = 298,2	4 6 8 15 22 ∞	10,0 13,0 16,3 23,0 26,0 28,5	10
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 70 110 165 200 250 360 450 600	0,102 0,062 0,044 0,025 0,019 0,016 0,007 0,003 0,002	300
3	$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ **P** – сумарний тиск T = 938		**$P \cdot 10^{-3}$, Па**	3,5
		0 0,5 1,0 2,0 4,0 5,0	12,000 12,338 12,658 13,247 14,233 14,646	
4	$2C_2H_5OH + 2Br_2 \rightarrow$ $CH_3COOC_2H_5 + 4HBr$ **z** – концентрація брому $C_{Br_2} \cdot 10^3$, 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	$2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$ (у водному розчині) **z** – об'єм 0,05 н. розчину $KMnO_4$ ($см^3$), який пішов на титрування проби об'ємом	0 10 15 20 25	22,80 13,80 10,45 8,25 6,36	18

	10 см^3 T = 303,2	30	4,95	

Продовження табл. 2.1

6	$2F_2O \rightarrow 2F_2 + O_2$ **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	$K_2S_2O_8 + 2KI \rightarrow 2K_2SO_4 + I_2$ **z** – об'єм (мл) 0,01 н. розчину $Na_2S_2O_3$, 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	$2O_3 \rightarrow 3O_2$ **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 $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + 1/2O_2$ 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(г)$\rightarrow C_2H_4$(г) + HBr(г) **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

Продовження табл. 2.1

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) **C_0** – початкова концентрація цукру (**C_0** = 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	**C_0/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

Продовження табл. 2.1

16	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 0{,}5O_2$ **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	AsH_3 (г) $\rightarrow$ As(тв) + 3/2 H_2 **P** – сумарний тиск T = 589,2	0 180 250 330 390 480	**P·10^{-3}, Па** 977,4 1021 1048 1074 1090 1113	300
18	$CH_3COOCH_3 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + CH_3OH$ **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	HCNO (г)$\rightarrow H_2 + CO$ **P** – сумарний тиск T = 880	0 20 40 100 200 300 400	**P·10^{-3}, Па** 49,438 70,235 78,779 88,246 92,921 94,921 95,708	250
20	$COOH(CHBr)_2COOH \rightarrow COOHCBr{=}CHCOOH + 2HBr$ **z** – об'єм розчину (см^3) NaOH з концентрацією 0,1моль/дм^3, що пішов на титрування проби об'ємом 20 см^3 , T = 323,2	0 300 900 1836 3240 4320 6939	12,11 12,55 13,48 14,63 16,19 17,22 19,20	240

Продовження табл. 2.1

21	$HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$ (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	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$ (глюкоза) + $C_6H_{12}O_6$ (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	$Na_2S_2O_3 + C_3H_7Br \rightarrow NaBr + C_3H_7S_2O_3Na$ **z** – об'єм ($см^3$) 0,02572 н. розчину йоду, що пішов на титрування проби 10 $см^3$. Початкова концентрація $Na_2S_2O_3$, 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	$(C_2H_5)_3N + CH_3I \rightarrow (C_2H_5)_3NCH_3I$ (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	$C_6H_5N_2Cl \rightarrow C_6H_5Cl + N_2$ Початкова концентрація $C_6H_5N_2Cl$ складає 10 г/$дм^3$. **z** – об'єм азоту ($см^3$), що утворився у реакції, за тиску $1{,}013 \cdot 10^5$ Па T = 323	6 9 12 14 18 22 24 26	19,3 26,0 32,6 36,0 41,3 45,0 46,5 48,3	20

		30	50,4	

Продовження табл. 2.1

26	CH_3OCH_3 (г)$\rightarrow$ CH_4 + H_2 + CO **P** – сумарний тиск T = 825	 0 1 2 2,5 3 5	**P·10^{-3}, 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 $C_{12}H_{22}O_{11}$ + H_2O $\rightarrow$ $C_6H_{12}O_6$ (глюкоза) + $C_6H_{12}O_6$ (фруктоза) **z** – концентрація цукрози, моль/дм^3 T = 303	0 25 115 512 1080 2000	500 482 422 236 103 26	450
28	CO + Cl_2 $\rightarrow$ $COCl_2$ **z** – сумарний тиск, Вихідні концентрації реагентів однакові **T**$_1$ = 300 К	 0 5 10 15 21	**P·10^{-5}, Па** 0,965 0,900 0,829 0,779 0,735	60
29	CH_2=$CHCH_2Cl$ + OH^- $\rightarrow$ CH_2=$CHCH_2OH$ + Cl^- (у 50%-му водно-етаноловому розчині) **a – x** –концентрація CH_2=$CHCH_2Cl$, моль/л; **b – x** – концентрація OH^- ,моль/л **T$_1$** = 293 К	 0 396 1140 1572 2568 4014	**a – x** **b - x** 0,1214 0,0515 0,1148 0,0449 0,1064 0,0365 0,1020 0,0321 0,0945 0,0246 0,0871 0,0175	4800
30	$CH_3COOC_3H_7$ + NaOH $\rightarrow$ CH_3COONa + C_3H_7OH **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

Пояснення до розв'язання задачі.

До п.1: Концентрацію вихідної речовини знаходять за даними контролю за ходом реакції. В деяких варіантах достатньо перерахувати дану концентрацію у моль/м^3 (наприклад,у вар.16,18), в інших треба обчислити концентрацію за результатами титрування проб реакційної

суміші (вар. 5,20,21,23). Якщо за кінетикою реакції слідкували вимірюючи загальний тиск газоподібної реакційної суміші, застосовують закон Дальтона та рівняння стану ідеального газу Менделєєва-Клапейрона. Наприклад, для реакції:

$$CH_3COCH_{3(газ)} \rightarrow C_2H_4 + H_2 + CO, \qquad (1)$$

В момент τ_i=о	P_0	0	0	0
В момент τ_i	P_0-x_i	x_i	x_i	x_i

Де P_0 – тиск вихідної речовини на початку реакції, x_i – зменшення тиску вихідної речовини за час реакції τ_i.

Загальний тиск в кожний момент часу дорівнює

$$P_i = P_0 - x_i + 3x_i = P_0 + 2x_i; \text{ або: } x_i = \frac{P_i - P_0}{2} \qquad (2)$$

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

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

Виходячи з рівняння Менделєєва-Клапейрона і з урахуванням (3), отримаємо рівняння (4) для розрахунку концентрацій вихідної речовини у даному випадку:

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

За рівнянням (4) визначаємо концентрацію вихідної речовини для кожного вказаного моменту часу у моль/м^3, заносимо до таблиці 2.2 і будуємо графік залежності $C_i = f(\tau)$ (рис.1)

Таблиця 2.2

	τ, хв	C_i, моль/м^3	$\ln C_i$	$1/C_i$, м^3/моль
1	τ_1	C_1	$\ln C_1$	$1/C_1$
2	τ_2	C_2	$\ln C_2$	$1/C_2$
3	τ_3	C_3	$\ln C_3$	$1/C_3$
4	τ_4	C_4	$\ln C_4$	$1/C_4$
5	τ_5	C_5	$\ln C_5$	$1/C_5$

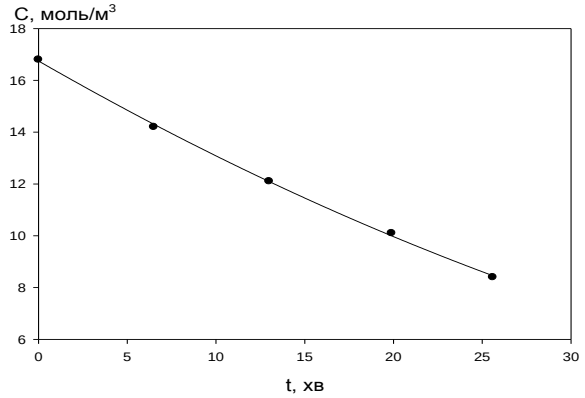
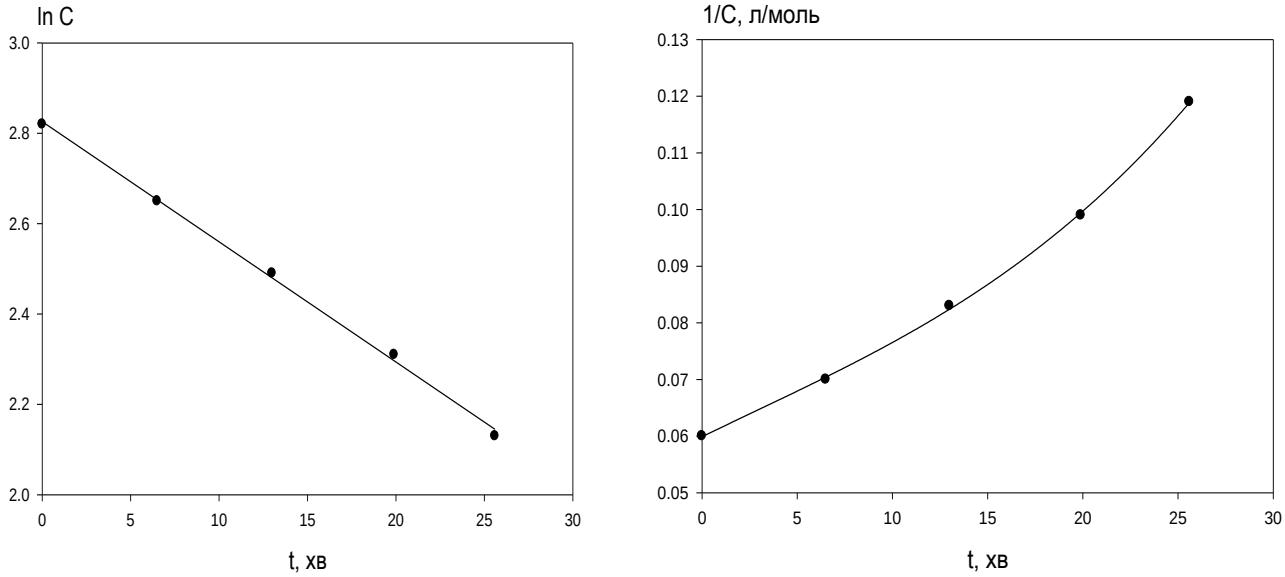


Рис. 1. Залежність концентрації вихідної речовини від часу



а б

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

До п.2. Обчислюємо значення $\ln C_i$ і $1/C_i$ для всіх моментів часу (табл.2.2) та побудуємо графіки залежності $\ln C_i = f(\tau)$ (рис.2а) та $1/C_i = f(\tau)$ (рис.2б).

За виглядом залежностей обираємо можливий порядок реакції (за збігом з лінійною залежністю).

До п.3. Для підтвердження встановленого порядку реакції використовують інші інтегральні або диференційні методи встановлення порядку реакції (зважаючи на дані). Наприклад, можна обчислити константи швидкості у різні моменти часу за рівнянням обраного порядку. Якщо отримані значення константи швидкості даної хімічної реакції постійні в межах похибки експерименту, то таким чином Ви підтвердили обраний порядок.

До п.4. За формулою для константи швидкості обраного порядку обчислюють константи для кожного даного моменту часу і знаходять її середнє значення.

*До п.5.*Записують диференційне кінетичне рівняння (закон діючих мас) та інтегральне рівняння: $C = f(\tau)$ до даної реакції за встановленим порядком. Наприклад,

$$-\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial x}{\partial \tau} = kC = k(C_0 - x)$$ та $C = C_0 \cdot e^{-k\tau}$ для реакції першого порядку.

До п.6. Кількість вихідної речовини, що прореагувала за час τ можна обчислити за формулою відповідного порядку $x = f(\tau)$, або обчислити концентрацію вихідної речовини , що залишилась до даного моменту часу, а x знайти за різницею: $\mathbf{x = C_o - C_\tau}$.

До п.7. Час напівперетворення вихідної речовини $\tau_{1/2}$ обчислюють за формулою до відповідного порядку реакції (1-го, 2-го, 0-го) при однакових початкових концентраціях реагентів. У випадку неоднакових початкових концентрацій знаходять час напівперетворення реагенту з меншою концентрацією , тобто, час, коли $\mathbf{x = C_{oA}/2}$ (якщо $C_{oA} < C_{oB}$).

2.2. Завдання 2. Формальна кінетика. Складні реакції 1-го порядку

2.2.1.Завдання 2а. Послідовні реакції

Послідовна реакція першого порядку проходить за схемою

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C.$$

Початкова концентрація вихідної речовини ***A*** дорівнює $[A]_0$ (табл.2.3).

Обчислити:

1. Час досягнення максимальної концентрації проміжної речовини ***B*** (τ_{max}).
2. Концентрацію речовини ***A*** на час $\tau = \tau_{max}$.
3. Максимальну концентрацію проміжної речовини ***B*** (у моль/дм^3).
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 2.3

Вихідні дані до завдання 2а

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

Продовження табл. 2.3

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
26	1	0,12	0,12	0,56

Пояснення до розв'язання задачі

До п.1. Час досягнення максимальної концентрації проміжної речовини В залежить від співвідношення констант швидкостей окремих стадій k_1 і k_2 і обчислюється за рівнянням (5):

$$\tau_{\max} = \frac{\ln\left(k_2 / k_1\right)}{k_2 - k_1} \tag{5}$$

До п.2. Перетворення вихідної речовини А відбувається за кінетичним рівнянням першого порядку, тому концентрацію речовини А на будь-який момент часу обчислюють за рівнянням (6):

$$[A]_\tau = [A]_0 e^{-k_1\tau} \tag{6}$$

До п.3. Максимальну концентрацію проміжної речовини В обчислюємо за рівнянням (7):

$$[B]_{\max} = \frac{k_1}{k_2}[A]_0 e^{-k_1\tau_{\max}} \tag{7}$$

До п.4. Час, необхідний для досягнення концентрації вихідної речовини А рівної $[A]_1$, обчислюємо за рівнянням (8):

$$\tau_1 = \frac{1}{k_1}\ln\frac{[A]_0}{[A]_1} \tag{8}$$

До п.5. Концентрації продуктів реакції В і С у будь-який момент часу можна обчислити відповідно за рівнянням (9) і (10):

$$[B]_\tau = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}\right) \tag{9}$$

$$[C]_\tau = [A]_0\left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}e^{-k_1\tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}e^{-k_2\tau}\right) \tag{10}$$

До п.6. Швидкість реакції першого порядку обчислюється за рівнянням (11):

$$\omega_i = k_i\, c_{i,t}, \tag{11}$$

де k_i – константа швидкості відповідної стадії, $c_{i,t}$ – концентрація вихідної речовини відповідної стадії на даний момент часу.

До п.7. Будуємо графік залежності концентрації реагентів від часу ***[A], [B], [C] = f(τ)*** (рис. 3)

Для цього обчислюємо ***[A], [B], [C]*** у різні моменти часу за рівняннями (6),(9),(10). Обов'язково враховуємо час τ_{max} та значення часу менш і більш τ_{max}.

Результати обчислень заносимо до табл.2.4.

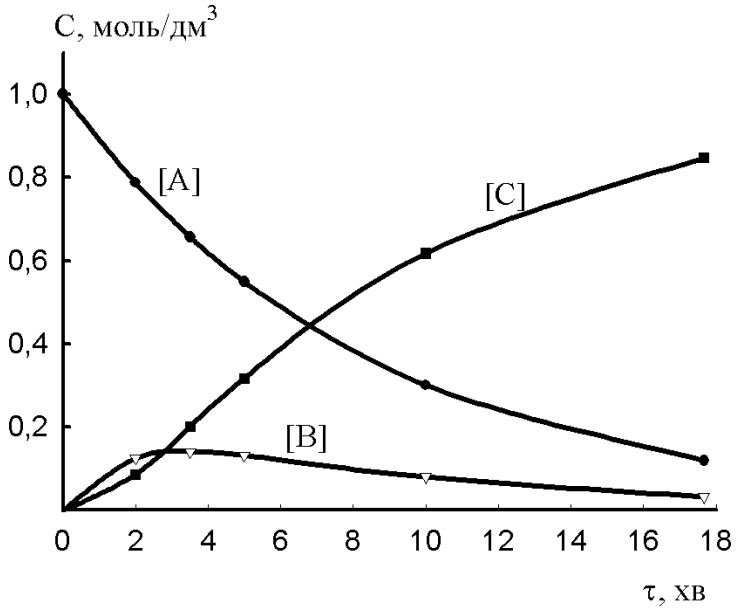


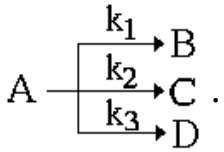
Рис. 3. Залежність концентрації учасників послідовної реакції від часу

Таблиця 2.4

τ, хв.	0	τ_1	τ_{max}	τ_2	τ_3	τ_4
[A], моль/дм^3	$[A]_0$	$[A]_1$	$[A]_{max}$	$[A]_2$	$[A]_3$	$[A]_4$
[B], моль/дм^3	0	$[B]_1$	$[B]_{max}$	$[B]_2$	$[B]_3$	$[B]_4$
[C], моль/дм^3	0	$[C]_1$	$[C]_{max}$	$[C]_2$	$[C]_3$	$[C]_4$

2.2.2.Завдання 2б. Паралельні реакції

Паралельна реакція першого порядку проходить за схемою



Початкова концентрація речовини ***A*** дорівнює ***$[A]_0$*** (табл.2.5), 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 $\tau \to \infty$.

3. Визначити, 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 2.5

Вихідні дані до завдання 2б

Варіант	$[A]_0$, моль/м^3	τ_1, 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
26	150	25	108	16	5	75

Пояснення до розв'язання задачі

До п.1. Константи швидкості паралельних реакцій першого порядку k_1, k_2 і k_3 визначимо за допомогою системи рівнянь (12):

$$\begin{cases} (k_1 + k_2 + k_3)\tau_1 = \ln \dfrac{[A]_0}{[A]_1} \\ k_1 : k_2 : k_3 = [B]_1 : [C]_1 : [D]_1 \end{cases} \quad (12)$$

де $[A]_0$ – початкова концентрація вихідної речовини A, $[A]_1$, $[B]_1$, $[C]_1$,$[D]_1$ – концентрації реагентів на момент часу τ_1.

Концентрацію речовини D обчислимо із співвідношення до паралельних реакцій 1-го порядку (13):

$$[A]_0 = [A]_1 + [B]_1 + [C]_1 + [D]_1 \quad (13)$$

До п.2. Концентрації компонентів у реакційній суміші на будь-який момент часу можна розрахувати за допомогою рівнянь (14),(15),(16),(17):

$$[A]_\tau = [A]_0 e^{-(k_1+k_2+k_3)\tau} \quad (14)$$

$$[B]_\tau = [A]_0 \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3}(1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)\tau}) \quad (15)$$

$$[C]_\tau = [A]_0 \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3}(1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)\tau}) \quad (16)$$

$$[D]_\tau = [A]_0 \frac{k_3}{k_1 + k_2 + k_3}(1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)\tau}) \quad (17)$$

Для часу $\tau \to \infty$ концентрація вихідної речовини A $[A]_{\tau\to\infty}$ дорівнює нулю, а концентрації продуктів паралельних реакцій [B], [C] і [D] будуть максимальними і визначаються за відповідними константами швидкості (18),(19),(20):

$$[B]_{\max} = [A]_0 \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} \quad (18)$$

$$[C]_{\max} = [A]_0 \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \quad (19)$$

$$[D]_{\max} = [A]_0 \frac{k_3}{k_1 + k_2 + k_3} \quad (20)$$

До п.3. Час τ_2, до якого концентрація речовини C складатиме 75% від максимально можливої, тобто $[C]_2 = 0{,}75 \cdot [C]_{\max}$ визначимо за допомогою рівняння (21):

$$\tau_2 = -\frac{1}{k_1 + k_2 + k_3} \ln\left(1 - \frac{[C]_2 (k_1 + k_2 + k_3)}{[A]_0 k_2}\right) \quad (21)$$

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

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

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

$$\omega_i = k_i[A]_{1/2}, \qquad (23)$$

де k_i – константа швидкості відповідної реакції; $[A]_{1/2}$ – концентрація вихідної речовини на момент часу $\tau_{1/2}$.

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

Для цього обчислюємо ***[A], [B], [C], [D]*** у різні моменти часу за рівняннями (14),(15),(16),(17)**.**

Результати обчислень заносимо до табл.2.6.

Таблиця 2.6

τ, хв.	0	τ_1	$\tau_{1/2}$	τ_2
[A], моль/дм^3	$[A]_0$	$[A]_1$	$[A]_{1/2}$	$[A]_2$
[B], моль/дм^3	0	$[B]_1$	$[B]_{1/2}$	$[B]_2$
[C], моль/дм^3	0	$[C]_1$	$[C]_{1/2}$	$[C]_2$
[D], моль/дм^3	0	$[D]_1$	$[D]_{1/2}$	$[D]_2$

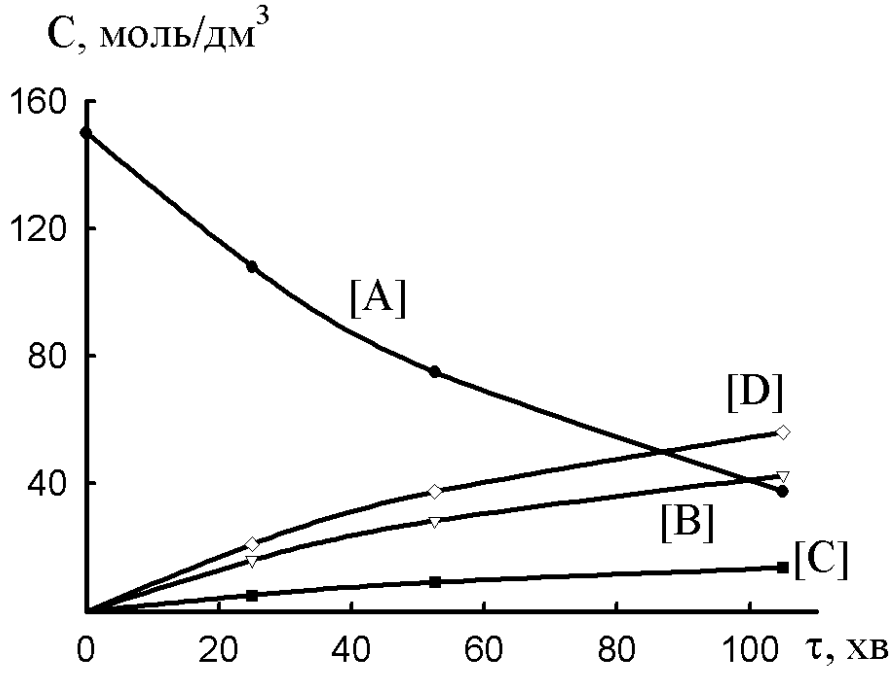


Рис. 4. Залежність концентрації учасників паралельної реакції від часу

2.3.Завдання 3. Залежність швидкості хімічних реакцій від температури

За значеннями констант швидкості хімічної реакції при двох температурах (табл.2.7) визначити:

1. Енергію активації (у кДж/моль).
2. Передекспоненційний множник у рівнянні Ареніуса.
3. Константу швидкості за температури T_3.

4. Кількість вихідної речовини, що прореагує за час τ (хв), якщо початкова концентрація дорівнює C_0 (моль/дм^3) (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 на 25К (від T_1)?

(Загальний порядок реакції дорівнює n. Розмірність констант швидкості для реакцій першого порядку – хв$^{-1}$, для реакцій другого порядку – хв$^{-1}$·дм^3·моль$^{-1}$).

Таблиця 2.7

Вихідні дані до завдання 3

Варіант	Реакція	T_1, K	k_1,	T_2, K	k_2	T_3, K	τ	C_0
1	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2\ HBr$ 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	$0,942\times 10^{-6}$	700,0	0,00310	923,2	17	2,38
6	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$ n = 2	628,4	$0,809\times 10^{-4}$	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	$0,475\times 10^{-3}$	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	$0,609\times 10^{-4}$	593,2	$0,132\times 10^{-2}$	688,2	35	2,5
12	$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$	283,2	1,00	305,2	7,15	383,2	35	1,67

	n = 1							

Продовження табл.2.7

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	$0,53\times 10^{-2}$	745,0	$67,6\times 10^{-2}$	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	$0,222\times 10^{-4}$	403,2	0,00237	423,2	26	0,50
18	$CH_3CO_2C_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3CO_2Na + C_2H_5OH$ n = 2	282,6	2,307	318,1	21,65	343,2	15	0,95
19	$CH_3CO_2CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3CO_2H + CH_3OH$ n = 2	298,2	$0,653\times 10^{-3}$	308,2	$1,663\times 10^{-3}$	313,2	25	1,60
20	$CH_3CO_2CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3CO_2H + CH_3OH$ n = 2	298,2	$16,09\times 10^{-3}$	308,2	$37,84\times 10^{-3}$	323,2	80	2,96
21	$CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3CO_2H + C_2H_5OH$ n = 2	273,2	$2,056\times 10^{-5}$	313,2	$109,4\times 10^{-5}$	298,2	67	3,55
22	$2CH_2O + NaOH \rightarrow HCO_2Na + CH_3OH$ n = 2	323,2	$5,5\cdot 10^{-3}$	358,2	$294,0\times 10^{-3}$	338,2	5	0,5

Продовження табл.2.7

23	$(CH_3)_2SO_4 + NaI \rightarrow CH_3I + Na(CH_3)SO_4$ n = 2	273,2	0,029	298,2	1,04	265,8	100	3,89
24	$C_6H_5CH_2Br + C_2H_5OH \rightarrow C_6H_5CH_2OC_2H_5 + HBr$ n = 2	298,2	1,44	338,2	2,01	318,2	90	2,67
25	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ n = 1	298,2	0,765	328,2	35,5	313,2	15	1,85
26	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ n = 1	823	$2,5\cdot10^{7}$	903	$8,45\cdot10^{8}$	873	5	0,014
27	$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ (у розчині) n = 1	298,2	0,0093	323,0	0,0806	303,2	60	0,80
28	$H_2 + S \rightarrow H_2S$ n = 1 (сірка розтоплена у надлишку)	750	0,15	800	0,35	700	10	0,1
29	$CH_3CH{=}CHCH_3 + HBr \rightarrow C_3H_6Br\,CH_3$ n = 2	298,2	$3,03\times10^{-8}$	358,2	$1,73\times10^{-5}$	323,2	3000	0,62
30	$NaBO_3 + H_2O \rightarrow NaH_2BO_3 + 1/2\,O_2$ n = 1	303,2	0,0022	308,2	0,0041	313,2	100	0,1

Пояснення до розв'язання задачі

До п.1: Енергію активації реакції знаходимо за інтегральною формулою (24), яка походить з рівняння Ареніуса: $\frac{d\ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$,

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

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

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

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

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

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

$$\ln k_3 = \ln k_1 + \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_3 - T_1}{T_3 \cdot T_1}\right)$$

До п.4: Кількість вихідної речовини, що прореагувала за час **τ,** обчислюємо за формулою відповідного порядку:

$x = C_0(1 - e^{-k_3\tau})$ - до першого порядку, або: $x = \frac{ktC_o^2}{1 + ktC_o}$ - до другого порядку.

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

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

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

2.4.Завдання 4. Залежність швидкості хімічних реакцій від температури і теорії кінетики.

Для хімічної реакції ***A***, порядок якої дорівнює ***n***, отримана залежність константи швидкості від температури (табл. 2.8). Для реакцій першого порядку константа швидкості має розмірність $с^{-1}$, для реакцій другого – $см^3 \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$.

Побудувати графік залежності $\ln k = f(T^{-1})$ та визначити:

1. Енергію активації (графічним методом та використовуючи апроксимацію за методом найменших квадратів).
2. Передекспоненційний множник рівняння теорії активних співударянь.
3. Теплоту активації $(\Delta H^{\neq})^*$.
4. Ентропію активації $(\Delta S^{\neq})^*$.

*3-й та 4-й пункти виконують за середньою температурою даного інтервалу.

Таблиця 2.8

Вихідні дані до завдання 2.4.

Варіант	Реакція ***A***, порядок ***n***	***T, K***	***к***
1	$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow [(C_2H_5)_4N]Br$ n = 2	273,2 283,2 293,2 303,2 308,2	$0{,}28 \cdot 10^{-3}$ $0{,}558 \cdot 10^{-3}$ $1{,}17 \cdot 10^{-3}$ $2{,}22 \cdot 10^{-3}$ $3{,}03 \cdot 10^{-3}$

Продовження табл.2.8

2	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 0,5O_2$ n = 1	273,1 288,1 293,1 298,1 308,1 313,1 318,1 323,1 328,1 338,1	$7,87\cdot10^{-7}$ $1,05\cdot10^{-5}$ $1,76\cdot10^{-5}$ $3,38\cdot10^{-5}$ $1,35\cdot10^{-4}$ $2,47\cdot10^{-4}$ $4,98\cdot10^{-4}$ $7,59\cdot10^{-4}$ $1,50\cdot10^{-3}$ $4,87\cdot10^{-3}$
3	Реакція розкладу ацетодикарбонової кислоти у водному розчині n = 1	273,2 293,2 303,0 313,2 322,6 333,2	$2,46\cdot10^{-5}$ $4,75\cdot10^{-4}$ $1,66\cdot10^{-3}$ $5,76\cdot10^{-3}$ $1,674\cdot10^{-2}$ $5,480\cdot10^{-2}$
4	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 0,5O_2$ n = 1	273,2 298,2 308,2 318,2 328,2 338,2	$7,67\cdot10^{-7}$ $3,46\cdot10^{-5}$ $1,46\cdot10^{-4}$ $4,98\cdot10^{-4}$ $1,50\cdot10^{-3}$ $4,87\cdot10^{-3}$
5	$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$ n = 1	750 760 770 780 790 800	$4,539\cdot10^{-3}$ $7,194\cdot10^{-3}$ $1,125\cdot10^{-2}$ $1,741\cdot10^{-2}$ $2,667\cdot10^{-2}$ $4,140\cdot10^{-2}$
6	$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ n = 1	300 310 320 330 340 350	$3,288\cdot10^{-8}$ $6,652\cdot10^{-8}$ $1,259\cdot10^{-7}$ $2,398\cdot10^{-7}$ $4,295\cdot10^{-7}$ $7,447\cdot10^{-7}$
7	Цикло-$(CH_3CHO)_3 \rightarrow 3CH_3CHO$ n = 1	500 510 520 530 540	$5,175\cdot10^{-5}$ $1,238\cdot10^{-4}$ $2,345\cdot10^{-4}$ $6,455\cdot10^{-4}$ $1,404\cdot10^{-3}$

		550	$2{,}994 \cdot 10^{-3}$

Продовження табл. 2.8

8	$CH_3CH{=}CHCH_3 + HBr \rightarrow CH_3CH_2CHBrCH_3$ n = 2	300 310 320 330 340 350	$7{,}638\cdot10^{-7}$ $2{,}055\cdot10^{-6}$ $6{,}309\cdot10^{-6}$ $1{,}888\cdot10^{-5}$ $5{,}188\cdot10^{-5}$ $5{,}904\cdot10^{-4}$
9	$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$ n = 2	600 610 620 630 640 650 660	$7{,}413\cdot10^{-3}$ $1{,}343\cdot10^{-2}$ $2{,}380\cdot10^{-2}$ $4{,}149\cdot10^{-2}$ $7{,}145\cdot10^{-2}$ $7{,}586\cdot10^{-2}$ $1{,}995\cdot10^{-1}$
10	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ n = 2	500 510 520 530 540 550 560	$7{,}834\cdot10^{-4}$ $1{,}714\cdot10^{-3}$ $6{,}430\cdot10^{-3}$ $7{,}480\cdot10^{-3}$ $1{,}503\cdot10^{-2}$ $2{,}930\cdot10^{-2}$ $5{,}610\cdot10^{-2}$
11	$HI + CH_3I \rightarrow CH_4 + I_2$ n = 2	400 410 420 430 440 450 460	$9{,}954\cdot10^{-5}$ $2{,}780\cdot10^{-4}$ $7{,}396\cdot10^{-4}$ $1{,}884\cdot10^{-3}$ $4{,}592\cdot10^{-3}$ $5{,}370\cdot10^{-3}$ $2{,}427\cdot10^{-2}$
12	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$ n = 2	500 510 520 530 540 550 560	$2{,}938\cdot10^{-6}$ $7{,}096\cdot10^{-6}$ $1{,}652\cdot10^{-5}$ $3{,}732\cdot10^{-5}$ $8{,}185\cdot10^{-5}$ $1{,}742\cdot10^{-4}$ $3{,}606\cdot10^{-4}$

Продовження табл. 2.8

13	$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ n = 2	350 360 370 380 390 400 410	$1{,}119 \cdot 10^{-4}$ $4{,}130 \cdot 10^{-4}$ $1{,}119 \cdot 10^{-3}$ $2{,}999 \cdot 10^{-3}$ $7{,}499 \cdot 10^{-3}$ $1{,}786 \cdot 10^{-2}$ $4{,}083 \cdot 10^{-2}$
14	$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ (розчинник – H_2O) n = 2	280 290 300 310 320 330	24,378 48,865 93,540 122,460 216,272 269,828
15	$CH_3Br + NaI \rightarrow CH_3I + NaBr$ (розчинник – H_2O) n = 2	280 290 300 310 320 330	$8{,}395 \cdot 10^{-2}$ $2{,}075 \cdot 10^{-1}$ $7{,}55 \cdot 10^{-1}$ 2,032 5,152 12,33
16	$2H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow CH_2{=}C(CH_2 - CH{=}CH_2)_2$ n = 2	503 513 523 527 530 540 555 578 606 622 642	0,531 0,751 1,190 1,400 1,700 2,430 4,180 9,850 25,400 44,500 84,400
17	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ n = 2	973 1023 1073 1221 1273 1323	$0{,}14 \cdot 10^{-4}$ $0{,}28 \cdot 10^{-4}$ $0{,}14 \cdot 10^{-3}$ $0{,}12 \cdot 10^{-2}$ 0,018 0,024

Продовження табл. 2.8

18	$C_6H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ n = 1	823 843 863 883 903	$2{,}5\cdot10^{5}$ $8{,}2\cdot10^{5}$ $23{,}1\cdot10^{5}$ $57{,}6\cdot10^{5}$ $141{,}5\cdot10^{5}$
19	$CH_3C_6H_4N_2Cl + H_2O \rightarrow CH_3C_6H_4OH + N_2 + HCl$ (у водному розчині) n = 1	298,2 303,2 308,2 313,2 317,5	$1{,}5\cdot10^{-4}$ $2{,}16\cdot10^{-4}$ $3{,}08\cdot10^{-4}$ $4{,}31\cdot10^{-4}$ $5{,}53\cdot10^{-4}$
20	$NaBO_3 + H_2O \rightarrow NaH_2BO_3 + 1/2O_2$ (у водному розчині) n = 1	303,2 308,2 313,2 318,2 323,2	$3{,}67\cdot10^{-5}$ $6{,}83\cdot10^{-5}$ $1{,}25\cdot10^{-4}$ $2{,}23\cdot10^{-4}$ $3{,}93\cdot10^{-4}$
21	$CO(CH_2COOH)_2 \rightarrow CO(CH_3)_2 + 3CO_2$ n = 1	273,2 283,2 293,2 303,2 313,2	$4{,}1\cdot10^{-7}$ $1{,}85\cdot10^{-6}$ $7{,}55\cdot10^{-6}$ $2{,}60\cdot10^{-5}$ $9{,}60\cdot10^{-5}$
22	Органічна кислота $\rightarrow$ продукти реакції розкладу (у водному розчині) n = 1	273,2 293,2 313,2 333,2 343,2	$4{,}1\cdot10^{-7}$ $7{,}92\cdot10^{-6}$ $9{,}6\cdot10^{-5}$ $9{,}13\cdot10^{-4}$ $2{,}48\cdot10^{-3}$
23	Гідроліз $CH_3(CH_2)_6Cl$ у 80% водному розчині етанолу n = 1	273 290 298 308 318	$1{,}67\cdot10^{-5}$ $1{,}36\cdot10^{-4}$ $3{,}19\cdot10^{-4}$ $8{,}25\cdot10^{-4}$ $2{,}92\cdot10^{-3}$
24	$C_6H_5(CH_3)_2N + CH_3I \rightarrow [C_6H_5(CH_3)_3N]I$ n = 2	273,2 283,2 293,2 303,2 308,2 312,2	$0{,}922\cdot10^{-3}$ $1{,}64\cdot10^{-3}$ $4{,}615\cdot10^{-3}$ $9{,}65\cdot10^{-3}$ $1{,}317\cdot10^{-2}$ $1{,}742\cdot10^{-2}$

Продовження табл. 2.8

25	$C_6H_5N(CH_3)_2 + C_2H_5I \rightarrow [C_6H_5(CH_3)_2C_2H_5N]I$	273,2	$0{,}27\cdot10^{-3}$
	n = 2	283,2	$0{,}677\cdot10^{-3}$
		293,2	$1{,}518\cdot10^{-3}$
		303,2	$3{,}398\cdot10^{-3}$
		308,2	$5{,}195\cdot10^{-3}$
		312,2	$6{,}874\cdot10^{-3}$

Пояснення до розв'язання задачі

До п.1: Обчислюємо *1/T* та *lnk* до кожної даної температури і заносимо до таблиці 2.9. Обираємо масштаб і будуємо графік $lnk = f(T^{-1})$. (рис. 5).

Таблиця 2.9

№	***T,K***	*k*	***1/T***	***lnk***

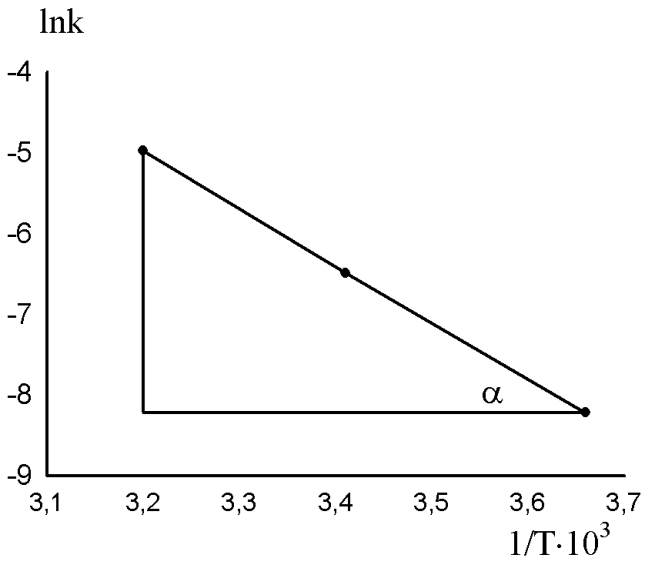


Рис. 5. Залежність *lnk* від *1/T*

До п.2: Рис. 5 $lnk = f(T^{-1})$ є графічним відображенням лінійної форми рівняння Ареніуса залежності константи швидкості реакції від температури: $\ln k = -\frac{E_a}{R}\cdot\frac{1}{T} + C$ (якщо припустити, що енергія активації є незалежною від температури, *C* – стала інтегрування). Тангенс кута нахилу цієї прямої дорівнює $tg\alpha = -\frac{E_a}{R}$, тобто,

$$E_a = -R\cdot tg\alpha \qquad (28)$$

До п.3: Передекспоненційний множник знаходимо за формулами (29, 30)

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (29)$$

$$k_0 = k / e^{-\frac{E_a}{RT}} = k \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (30)$$

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

До п.4: Теплоту (ентальпію) активації ($\Delta H^{\neq}$) обчислюємо за формулою, що пов'язує експериментальну енергію активації з теплотою активації:

$$\Delta H^{\neq} = E_a - (1-\Delta v^{\neq})RT \quad (31)$$

для реакцій в газоподібному стані, або:

$$\Delta H^{\neq} = E_a - RT \quad (32)$$

для реакцій у розчинах, а також мономолекулярних.

До п.5: Ентропію активації знаходимо за термодинамічною формою рівняння теорії перехідного стану (активованого комплексу):

$$k = \chi \cdot \frac{k_Б \cdot T}{h} \left(\frac{P_0}{RT} \right)^{\Delta v^{\neq}} \cdot e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}} \quad (33)$$

Прологарифмуємо його:

$$\ln k = \ln \chi \cdot \frac{k_Б \cdot T}{h} \cdot \left(\frac{P_0}{RT} \right)^{\Delta v^{\neq}} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R} - \frac{\Delta H^{\neq}}{RT} \quad (34)$$

Із отриманої формули знайдемо $\Delta S^{\neq}$.

2.5. Завдання 5. Кінетика та механізм складних реакцій. Метод стаціонарних концентрацій Боденштейна

Користуючись методом стаціонарних концентрацій Боденштейна [2, 9], отримати для наведеного у таблиці 2.10 механізму реакції вираз для швидкості реакції за речовиною ***A***.

Таблиця 2.10

Вихідні данні до завдання 2.5.

Варіант	Хімічна реакція	Механізм реакції	Речовина ***A***
1	$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl^{\bullet}$ (k_1) $CO + Cl^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow COCl^{\bullet} + Cl_2$ (k_2) $COCl^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow COCl_2 + Cl^{\bullet}$ (k_3) $COCl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \rightarrow CO + Cl_2$ (k_4)	$COCl_2$
2	$NO_2Cl \rightarrow NO_2 + 1/2Cl_2$	$NO_2Cl \rightarrow NO_2 + Cl^{\bullet}$ (k_1) $NO_2Cl + Cl^{\bullet} \rightarrow NO_2 + Cl_2$ (k_2)	NO_2Cl
3	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	$I_2 \rightarrow 2I^{\bullet}$ (k_1) $2I^{\bullet} \rightarrow I_2$ (k_{-1}) $2I^{\bullet} + H_2 \rightarrow 2HI$ (k_2)	HI
4	$SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2$	$SiH_4 \rightarrow Si^{\bullet}H_2 + H_2$ (k_1)	SiH_4

		$Si^{\bullet}H_2 \rightarrow Si + H_2$ (k_2) $Si^{\bullet}H_2 + H_2 \rightarrow SiH_4$ (k_3)	

Продовження табл. 2.10

5	$2O_3 \rightarrow 3O_2$	$O_3 \rightarrow O_2 + O^{\bullet}$ (k_1) $O^{\bullet} + O_2 \rightarrow O_3$ (k_{-1}) $O^{\bullet} + O_3 \rightarrow 2O_2$ (k_2)	O_3
6	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO + O_2$	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3^{\bullet}$ (k_1) $NO_2 + NO_3^{\bullet} \rightarrow N_2O_5$ (k_{-1}) $NO_2 + NO_3^{\bullet} \rightarrow NO_2 + NO + O_2$ (k_2)	N_2O_5
7	$Br_2 + H_2 \rightarrow 2HBr$	$Br_2 \rightarrow 2Br^{\bullet}$ (k_1) $Br^{\bullet} + H_2 \rightarrow HBr + H^{\bullet}$ (k_2) $H^{\bullet} + Br_2 \rightarrow HBr + Br^{\bullet}$ (k_3) $HBr + H^{\bullet} \rightarrow Br^{\bullet} + H_2$ (k_4) $2Br^{\bullet} \rightarrow Br_2$ (k_5)	HBr
8	$CH_3CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2$	$CH_3CH_3 \rightarrow CH_3^{\bullet}$ (k_1) $CH_3^{\bullet} + CH_3CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3CH_2^{\bullet}$ (k_2) $CH_3CH_2^{\bullet} \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H^{\bullet}$ (k_3) $H^{\bullet} + CH_3CH_3 \rightarrow H_2 + CH_3CH_2^{\bullet}$ (k_4) $H^{\bullet} + CH_3CH_2^{\bullet} \rightarrow CH_3CH_3$ (k_5)	C_2H_4
9	$N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3^{\bullet}$ (k_1) $NO_2 + NO_3^{\bullet} \rightarrow N_2O_5$ (k_{-1}) $NO_2 + NO_3^{\bullet} \rightarrow NO_2 + NO + O_2$ (k_2) $NO + NO_3^{\bullet} \rightarrow 2NO_2$ (k_3)	N_2O_5
10	$2CH_3Br \rightarrow C_2H_6 + Br_2$	$CH_3Br \rightarrow CH_3^{\bullet} + Br^{\bullet}$ (k_1) $CH_3^{\bullet} + CH_3Br \rightarrow C_2H_6 + Br^{\bullet}$ (k_2) $Br^{\bullet} + CH_3Br \rightarrow CH_3^{\bullet} + Br_2$ (k_3) $2CH_3^{\bullet} \rightarrow C_2H_6$ (k_4)	C_2H_6
11	$2C_2H_6 \rightarrow C_4H_{10} + H_2$	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_5^{\bullet} + H^{\bullet}$ $H^{\bullet} + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5^{\bullet} + H_2$ $C_2H_5^{\bullet} + C_2H_6 \rightarrow C_4H_{10} + H^{\bullet}$ $2C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_4H_{10}$	C_4H_{10}
12	$C_2Cl_4 + Cl_2 \rightarrow C_2Cl_6$	$Cl_2 + \rightarrow 2Cl^{\bullet}$ (k_1) $Cl^{\bullet} + C_2Cl_4 \rightarrow C_2Cl_5^{\bullet}$ (k_2) $C_2Cl_5^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow Cl^{\bullet} + C_2Cl_6$ (k_3) $2C_2Cl_5^{\bullet} \rightarrow C_2Cl_6 + C_2Cl_4$ (k_4)	C_2Cl_6
13	$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	$Cl_2 + \rightarrow 2Cl^{\bullet}$ (k_1) $2Cl^{\bullet} \rightarrow + Cl_2$ (k_{-1}) $CO + Cl^{\bullet} \rightarrow COCl^{\bullet}$ (k_3) $COCl^{\bullet} \rightarrow CO + Cl^{\bullet}$ (k_4) $COCl^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow COCl_2 + Cl^{\bullet}$ (k_5)	$COCl_2$

2.6. Завдання 6. Кінетика гетерогенних процесів

Гранична розчинність речовини ***A*** у воді при температурі t_1,°С дорівнює $C_{нас}$ (табл. 2.11). За час τ_1 у посудині, що містить ***V*** (дм^3) 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 досліду залишається постійною (***S*** = 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.

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

4. Визначити швидкість розчинення (г/(с·м^2)) у момент часу τ_2.

5. Побудувати графік залежності концентрації речовини ***A*** у розчині від часу, що пройшов з початку розчинення.

(Густину чистої води і розчину речовини ***A*** прийняти рівною 1,0 г/см^3. Зміною глейкості розчину в ході процесу розчинення знехтувати).

Таблиця 2.11

Вихідні дані до завдання 6

Варіант	Речовина *A*	t_1, °С	$C_{нас}$, г/100 г H_2O	τ_1, хв	*V*, дм^3	n_1, моль	*S*, см^2	τ_2, хв
1	$BaSO_4$	20	$2\cdot10^{-2}$	10	1	$1{,}29\cdot10^{-4}$	2	28
2	$Ca(OH)_2$	30	0,153	100	1	$1{,}35\cdot10^{-3}$	1	250
3	HgI_2	20	$5{,}91\cdot10^{-3}$	8	1	$4{,}4\cdot10^{-7}$	3,5	16
4	K_2SiF_6	20	0,12	15	1	$5{,}1\cdot10^{-4}$	4	4
5	$PbCrO_4$	20	$4{,}3\cdot10^{-6}$	20	2	$2{,}48\cdot10^{-9}$	2,5	35
6	$TlBrO_3$	20	$3{,}46\cdot10^{-2}$	20	2	$6{,}0\cdot10^{-6}$	1	60
7	PbI_2	20	$6{,}8\cdot10^{-2}$	7	2	$2{,}7\cdot10^{-5}$	3,5	24
8	$CaSO_4$	10	0,1928	6	2	$1{,}32\cdot10^{-3}$	18	18
9	$PbSO_4$	30	$4{,}9\cdot10^{-3}$	12	2	$3{,}3\cdot10^{-6}$	6	25
10	$(NH_4)_2C_2O_4$	10	3,2	5	1	$2{,}4\cdot10^{-3}$	2	15
11	Li_3PO_4	20	$3{,}9\cdot10^{-2}$	3	1	$5{,}16\cdot10^{-6}$	1	10
12	Na_2SiF_6	0	0,43	3	1	$5{,}3\cdot10^{-4}$	4	33
13	$RbClO_4$	0	0,5	4	1	$3{,}25\cdot10^{-4}$	5,5	28
14	Hg_2Cl_2	0	$1{,}4\cdot10^{-4}$	10	1	$1{,}5\cdot10^{-7}$	2,5	26
15	PbI_2	30	$9{,}0\cdot10^{-2}$	9	2	$1{,}3\cdot10^{-5}$	7	32
16	$BaSiF_6$	20	$2{,}6\cdot10^{-2}$	14	2	$7\cdot10^{-5}$	5	5
17	$CaSO_4$	30	0,209	13	2	$1{,}5\cdot10^{-3}$	9	55

Продовження табл. 2.11

18	Na_2SiF_6	20	0,73	20	2	$8{,}2\cdot10^{-4}$	2	80
19	$TlBrO_3$	40	$7{,}36\cdot10^{-2}$	6	2	$5{,}43\cdot10^{-5}$	1,5	54
20	Ag_2SO_4	10	0,69	4	1	$9{,}6\cdot10^{-4}$	20	28
21	$PbSO_4$	10	$3{,}5\cdot10^{-3}$	2	1	$9{,}9\cdot10^{-7}$	2	44
22	Ag_2SO_4	30	0,88	11	1	$3{,}2\cdot10^{-4}$	3	55
23	Hg_2Cl_2	20	$2{,}0\cdot10^{-4}$	18	1	$1{,}3\cdot10^{-7}$	1,5	3
24	$(NH_4)_2C_2O_4$	20	4,5	10	1	$7\cdot10^{-3}$	6	48
25	$PbSO_4$	40	$5{,}6\cdot10^{-3}$	7	2	$2{,}4\cdot10^{-6}$	5	26
26	$HgBr_2$	20	0,55	12	1	$1{,}3\cdot10^{-4}$	1	30
27	SnI_2	30	1,17	7	1	$7{,}5\cdot10^{-3}$	2	21
28	TlBr	20	0,048	11	2	$4{,}4\cdot10^{-3}$	3,5	12
29	$Th(SO_4)_2$	20	1,38	8	1	$4{,}4\cdot10^{-3}$	3	25
30	$Sr(OH)_2$	20	0,81	50	1	$1\cdot10^{-3}$	2	100

Пояснення до розв'язання задачі:

Швидкість процесу розчинення при постійному перемішуванні контролюється стадією дифузії і описується рівнянням, що випливає із закону Фіка. Диференційна форма рівняння: $\frac{dn}{dt}=\frac{D\,S}{V\,\delta}(c_s-c)$, де

D – коефіцієнт дифузії речовини, що розчиняється;

S – площа поверхні речовини, що розчиняється;

V – об'єм розчинника;

δ - товщина при поверхневого шару;

c_s – концентрація насиченого розчину;

c – концентрація розчину.

До п.1: За умовою задачі концентрація речовини в розчині змінюється у часі, тому константу швидкості реакції обчислюємо за рівнянням Щукарева:

$$k_{розч}=\frac{1}{t_1-t_0}\ln\frac{c_s-c_0}{c_s-c_1} \qquad (35)$$

Концентрації насиченого розчину C_s і розчину у час τ_1 C_1 знайдемо за формулами (36, 37) (моль/дм^3).

$$c_s=\frac{C_{нас}\cdot10}{M}, \qquad (36)$$

$$c_1=\frac{n_1}{V} \qquad (37)$$

До п.2: Кількість речовини ***A,*** що розчиниться за час τ_2, становить $n_2=C_2\cdot V$, де C_2 (концентрацію розчину у час τ_2) знаходимо за допомогою рівняння (35).

До п.3: Константа швидкості розчинення твердої речовини у рідині:

$$k_{розч} = \frac{D\,S}{V\,\delta}\,, \tag{38}$$

де $\frac{D}{\delta}$ - коефіцієнт масоперенесення.

До п.4: Швидкість гетерогенного процесу розчинення описується рівнянням:

$$\frac{dn_\tau}{dt} = \frac{D\,S}{V\,\delta}(c_s - c_\tau) \tag{39}$$

або

$$w_2 = k_{розч}(c_s - c_2) \tag{39a}$$

До п.5: Графік залежності концентрації речовини ***A*** у розчині від часу, що пройшов від початку розчинення, (рис. 6) будуємо за результатами обчислень концентрації для декількох моментів часу (35), занесених в таблицю 2.12:

Таблиця 2.12.

№	Час, хв	С, моль/л
1	0	0
2		
3		
4		
5		
6	∞	

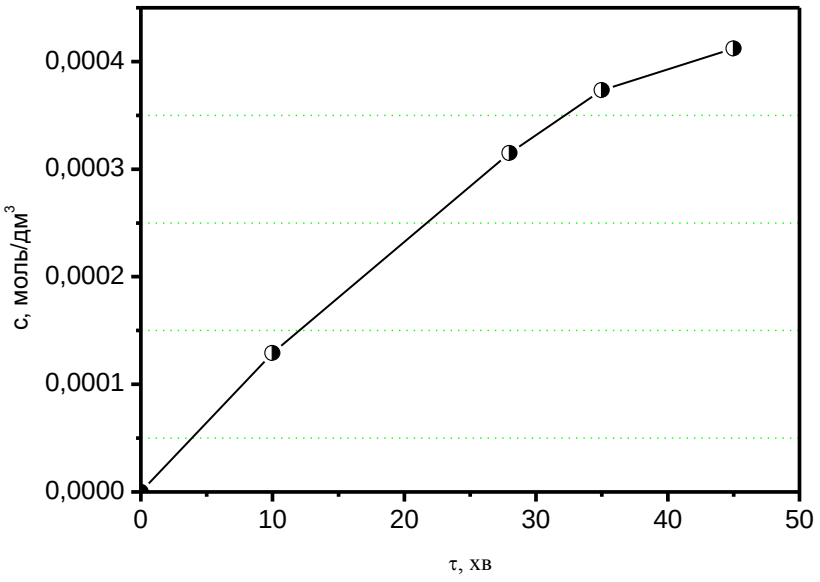


Рис. 6. Залежність концентрації речовини ***A*** у розчині від часу, що пройшов від початку розчинення

2.7. Завдання 7. Адсорбція газів та пари на твердій поверхні

Для визначення питомої поверхні каталізатора (**К**) вивчили адсорбцію газоподібної речовини А (адсорбат) за температури Т. (**S_0** – площа, яку займає молекула адсорбата на поверхні. **P_s** – тиск насиченої пари адсорбату за температури досліду **Т**).

1.Перевірте, яка з ізотерм адсорбції: Ленгмюра чи БЕТ найточніше описує наведені дані? Вибір ізотерми обґрунтуйте.

2. Обчисліть сталі величини до обраної ізотерми адсорбції.

3. Обчисліть питому поверхню даного каталізатора у $м^2$/кг або $м^2/м^3$.

Вихідні данні до завдання 7 наведені у таблиці 2.13.

Таблиця 2.13

№ варі-анта	Ката-лізатор	Адсор-бент	T,K	S_0,нм^2	P_s,Па	Дані вимірювань
1	срібло	кріптон	77,5	0,195	342,6	P,мм.рт.ст. 0,0992 0,1800 0,3690 0,5680 0,6840 A,см^3/кг 0,013 0,015 0,018 0,019 0,198 $d_{Кріптона}$ = 3,739·10^{-3} г/см^3
2	активне вугілля	азот	273	0,162	101320	P,Па 5180 16000 33000 45300 74200 V,см^3/г 0,987 3,040 5,080 7,040 10,310
3	алюмоси-лікатний	CO_2	155	0,180	1600	P,Па 0,48 1,19 2,06 4,10 9,80 A·10^{10},моль/см^3 1,22 1,95 2,55 3,24 3,62
4	платино-вий	кріптон	77,5	0,195	342,6	P,мм.рт.ст. 0,149 0,200 0,308 0,491 V,см^3/г 0,2763 0,3040 0,3524 0,4098
5	силіка-гель	вода	298	0,175	2337	P,Па 304 468 772 1169 1403 1777 A,моль/кг 4,44 6,28 9,22 11,67 13,22 14,89
6	активне вугілля	азот	194,4	0,162	101320	P·10^{-3},Па 1,86 6,12 17,96 33,65 68,89 A·10^3,м^3/кг 5,06 14,27 23,61 32,56 40,83 $d_{азота}$ = 1,25 кг/м^3
7	алюмо-платино-вий	CH_4	113	0,189	120146,5	P,Па 37,2 70,5 115,7 158,3 283,3 731,5 6716,5 A, моль/кг 0,0075 0,015 0,03 0,05 0,08 0,10 0,12
8	сажа	CH_4	123	0,189	261419	P,Па 119,7 211,5 356,4 532,0 1050,7 2713,2 16957,5 A, моль/кг 0,0075 0,015 0,03 0,05 0,08 0,10 0,12

Продовження табл. 2.13

9	сажа	CH_4	133	0,189	457486	P,Па 289,9 542,6 957,6 1516,2 3245,2 8645,0 43225,0 A, моль/кг 0,0075 0,015 0,03 0,05 0,08 0,10 0,12
10	кизельгур	CH_4	143	0,189	779791	P,Па 684,9 1243,6 2307,6 3830,4 8551,9 22610,0 85785,0 A, моль/кг 0,0075 0,015 0,03 0,05 0,08 0,10 0,12
11	платиновий	C_2H_6	298	0,190	37000	$P\cdot10^{-3}$,Па 10 15 20 30 A, моль/кг 2,37 2,53 2,63 2,77
12	активне вугілля	C_6H_6	293	0,490	10706	P,Па 1,03 1,29 1,74 2,50 6,67 $A\cdot10^{2}$,моль/кг 1,57 1,94 2,55 3,51 7,58
13	силіка-гель	H_2O-пара	293	0,175	2337	P,Па 532 1000 1130 1250 1470 1730 2000 2330 A,моль/кг 0,5 2,3 4,0 5,0 10,0 16,0 20,0 28,5
14	альмо-силікат-ний	CO_2	143	0,180	541	$P\cdot10^{-3}$,Па 1,00 4,5 11,0 14,4 25,0 45,2 $A\cdot10^{2}$,кг/кг 3,23 6,67 9,62 11,72 14,50 17,70
15	слюда	CO	90	0,170	$25{,}76\cdot10^{4}$	P,Па 75 139 600 727 1050 1400 $A\cdot10^{3}$,моль/см^3 10,82 13,39 17,17 17,60 18,89 19,60
16	активне вугілля	азот	77	0,162	101320	$P\cdot10^{-3}$,Па 2,03 4,05 8,11 14,18 16,21 18,24 A,моль/кг 1,86 2,31 2,72 3,07 3,12 3,23
17	активне вугілля	C_6H_6	293	0,490	10706	$P\cdot10$,Па 7,5 11,3 17,8 20,0 42,1 58,6 95,6 319,8 $A\cdot10$,моль/кг 1,13 1,69 2,25 2,89 3,94 4,50 5,25 5,77

Продовження табл. 2.13

18	Al_2O_3	C_6H_6	293	0,490	10706	P,Па 9 15 20 25 42 70 140 200 A,моль/кг 1,5 2,0 2,5 3,5 4,2 5,0 5,5 5,6
19	нікелевий	C_6H_6	293	0,490	10706	P,Па 25 50 90 117 155 200 245 340 A·10,моль/кг 0,9 1,7 2,5 3,5 4,3 4,7 5,3 5,5
20	КТ-12	C_6H_6	293	0,490	10706	P,Па 12 20 25 30 50 85 175 275 A,моль/кг 1,2 1,8 2,3 3,2 4,1 4,8 5,3 5,5
21	альмо-гель	C_6H_6	293	0,490	10706	P,Па 190 210 230 270 308 350 425 550 A·10,моль/кг 1,3 1,5 3,0 4,0 5,0 6,5 7,0 8,5
22	кизельгур	C_6H_6	293	0,490	10706	P,Па 200 225 240 275 325 375 475 575 A·10,моль/кг 1,8 2,3 3,3 4,0 5,1 6,0 7,1 8,5
23	змішаний	C_6H_6	293	0,490	10706	P,Па 154 203 218 265 280 300 330 384 A,моль/кг 1,0 2,0 3,5 4,8 6,5 7,0 7,4 7,7
24	плати-новий	азот	77	0,162	101320	$P\cdot10^{-3}$,Па 2,94 5,07 11,15 14,18 20,26 25,33 A,моль/кг 2,16 2,39 2,86 3,02 3,33 3,40
25	альмо-силікат-ний	азот	77	0,162	101320	$P\cdot10^{-3}$,Па 5,07 10,13 15,20 20,26 25,33 30,40 A,моль/кг 2,39 2,73 3,07 3,32 3,35 3,55
26	КТ-М-2	азот	77	0,162	101320	$P\cdot10^{-3}$,Па 3,04 4,05 5,07 8,11 16,21 20,26 A,моль/кг 2,18 2,25 2,39 2,62 2,99 3,22

Продовження табл. 2.13

27	БАУ-1	C_6H_6	293	0,490	10706	$P\cdot10^{-3}$,Па 3,75 5,46 6,42 7,28 8,78 10,49 A,моль/кг 0,036 0,1 0,15 0,20 0,30 0,40
28	срібний	C_6H_6	293	0,490	10706	$P\cdot10^{-3}$,Па 0,64 1,18 1,71 2,03 2,57 2,99 A,моль/кг 0,29 0,48 0,59 0,67 0,85 0,92
29	Pt-Re	C_6H_6	293	0,490	10706	$P\cdot10^{-3}$,Па 0,43 0,96 1,50 1,93 2,57 3,00 A,моль/кг 0,20 0,40 0,49 0,54 0,62 0,70
30	алюмо-платино-вий	азот	77	0,162	101320	$P\cdot10^{-3}$,Па 7,09 11,15 16,21 19,25 24,32 26,34 A,моль/кг 2,80 2,88 3,12 3,30 3,49 3,62

Пояснення до розв'язання задачі:

До п.1: Для вибору ізотерми адсорбції, що адекватно описує отримані дані, застосовують ізотерми адсорбції у лінійних координатах: ізотерму Ленгмюра:

$$\frac{P}{A} = \frac{1}{A_\infty \cdot K'} + \frac{1}{A_\infty} \cdot P \qquad (40)$$

Ізотерму БЕТ:

$$\frac{P/P_s}{A(1 - P/P_s)} = \frac{1}{A_\infty C} + \frac{C-1}{A_\infty C} P/P_s \qquad (41)$$

Для того, щоб побудувати графіки у відповідних координатах та обчислити кореляційні коефіцієнти лінійних рівнянь за методом найменших квадратів (можна використати Microsoft Office Excel), обчислюють аргумент і функцію до кожного рівняння і записують до таблиці 2.14.

Таблиця 2.14

№	Ізотерма Ленгмюра		Ізотерма БЕТ	
	$x=P$	$y=P/A$	$x=P/P_s$	$y = \frac{P/P_s}{A(1-P/P_s)}$

За отриманими даними будують графіки у координатах $P/A = f(P)$ та $\frac{P/P_s}{A(1-P/P_s)} = f(P/P_s)$ і обчислюють кореляційні коефіцієнті. Аналізуючи вигляд графіків та кореляційні коефіцієнти, обирають адекватну ізотерму адсорбції.

До п.2: Якщо ви обрали ізотерму Ленгмюра, обчислюєте A_∞ - граничну мономолекулярну адсорбцію і K' – константу адсорбційної рівноваги. ($1/A_\infty$ дорівнює тангенсу кута нахилу відповідної прямої, а відрізок, що відтинається на вісі ординат при $P=0$, - це $1/A_\infty K'$). За ізотермою БЕТ кут нахилу отриманої прямої дорівнює $(C-1)/A_\infty C$, а відрізок, що відтинається на вісі ординат при $P_s/P = 0$, – це $1/A_\infty C$, звідти знаходять A_∞ - граничну мономолекулярну адсорбцію і константу С, яка залежить від енергії взаємодії молекул в адсорбційному шарі.

До п.3: Питому поверхню даного каталізатору знаходимо за формулою

$$S_{пит} = A_\infty \cdot N_a \cdot S_o, \qquad (42)$$

де N_a – число Авогадро. Гранична мономолекулярна адсорбція A_∞ повинна вимірюватись у моль/кг, S_0 – у $м^2$/молекулу

2.8*. Завдання 8. Особливості кінетики каталітичних реакцій

Мета: Опанувати основні поняття та розрахунки в хімічному каталізі. Розв'язати індивідуальне завдання, запропоноване викладачем.

2.8.1. У скільки разів зміниться швидкість мутаротації глюкози при додаванні до розчину соляної кислоти загальної концентрації 0,01моль/л?

Константа швидкості цього гомогенно-каталітичного процесу описується емпіричним рівнянням: $k = 0{,}0096 + 0{,}258[H_3O^+] + 9750\,[OH^-]$, c^{-1} .На скільки зміниться енергія активації при введенні каталізатора при 300 К, якщо величина передекспоненційного множника не змінюється?

2.8.2. Константа швидкості реакції гідролізу діазо-оцтового ефіру

$$N_2CHCOOC_2H_5 + H_2O \rightarrow HOCH_2COOC_2H_5 + N_2$$

змінюється з концентрацією іонів H^+ наступним чином:

H_3O^+, моль/л	0,00046	0,00087	0,00158	0,00323
k, л/(моль·с)	0,0168	0,0320	0,0578	0,1218

Наведіть ці дані графічно і визначте константу каталізу реакції іонами гідрогену k_{H^+}.

2.8.3. Реакція мутаротації глюкози має перший порядок за концентрацією глюкози і каталізується кислотами (А) і основами (В). Константу швидкості першого порядку можна виразити за допомоги рівняння такого ж типу, які зустрічаються для реакцій, що протікають паралельними шляхами:

$$k = k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_A[A] + k_B[B],$$

де k_0 – константа швидкості першого порядку за відсутності будь-яких кислот чи основ (крім води). Для цієї реакції при 291 К в середовищі, що містить 0,02 моль/л ацетату натрію і різні концентрації оцтової кислоти, отримані наступні дані:

CH_3COOH, моль/л	0,020	0,105	0,199
$k \cdot 10^4$, хв.$^{-1}$	1,36	1,40	1,46

Обчисліть k_0 і k_A. Додаток, що містить k_{H^+}, за цих умов дуже малий, і ним можна знехтувати.

2.8.4. При 25°С константа швидкості реакції: $CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$, що відбувається в етанолі, дорівнює $3{,}49 \cdot 10^{-8}$ хв$^{-1}$. При проведенні цієї реакції в тому ж середовищі, але в присутності 0,05моль/л HCl, константа швидкості її становить $1{,}56 \cdot 10^{-2}$ хв$^{-1}$. Обчисліть каталітичну активність HCl в даній реакції. На скільки зміниться енергія активації в даному випадку?

2.8.5. Під час крекінгу керосиново-солярової фракції на алюмосилікатному каталізаторі протягом однієї доби з 50 тон сировини отримали 27,5 т бензину, 13т вуглеводнів с М =0,26кг/моль, 7 т крекінг-газу і 2 т коксу. Обчисліть селективність і продуктивність каталізатора за бензином, якщо в процесі бере участь 0,25т каталізатора?

2.8.6. Мутаротація глюкози каталізується кислотами та основами і має перший порядок за концентрацією глюкози. Якщо в якості каталізатора використовується хлорна кислота, то концентрацію іонів H^+ можна вважати рівною концентрації хлорної кислоти, а вплив перхлорат-іону можна не враховувати, так як він є дуже слабкою основою. Були отримані наступні значення констант швидкості першого порядку:

$[HClO_4]$, моль/л	0,0010	0,0048	0,0099	0,0192	0,0300	0,0400
k, хв.$^{-1}$	1,25	1,38	1,53	1,90	2,15	2,59

Визначити константу k_0 (за відсутністю каталізатора) і каталітичну константу k_{H^+}.

2.8.7. Реакція гідролізу етилацетату у водному середовищі (1-й порядок) каталізується як іонами гідроксонію, так і іонами гідроксилу. При 25°С константу швидкості каталітичної реакції можна виразити рівнянням:

$k_{кат} = 0{,}96 \cdot 10^{-8} + 0{,}00645[H_3O^+] + 6{,}5\,[OH^-]$, $хв^{-1}$. Обчисліть швидкість реакції гідролізу (моль/л·хв) при 25°С у розчині з концентрацією етилацетату 0,1моль/л і концентрацією HCl $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

2.8.8. Константи швидкості каталітичної реакції декарбоксилювання шавлієво-оцтової кислоти при 298К у присутності іонів $\boldsymbol{Cu^{2+}}$ з концентрацією 0,001 моль/л складає 0,143 $хв^{-1}$, а у присутності іонів $\boldsymbol{Al^{3+}}$ з концентрацією 0,015 моль/л - 0,128 $хв^{-1}$. Константа швидкості реакції без каталізатора – 0,0024 $хв^{-1}$. Визначте зміну енергії активації реакції у присутності обох каталізаторів і порівняйте їх каталітичну активність.

2.8.9. Реакція між ацетоном та йодом відбувається згідно з рівнянням

$$CH_3COCH_3 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + HI$$

Реакція може розглядатись як така, що проходить попередню енолізацію ацетону

$$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}{=}CH_2$$

з наступним приєднанням йоду і відчепленням молекули йодиду водню:

$$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}{=}CH_2 + I_2 \rightarrow CH_3{-}\underset{\underset{\displaystyle I}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}{-}CH_2I \rightarrow CH_3COCH_2I + HI$$

Підтвердженням цього механізму є те, що швидкість реакції не залежить від концентрації йоду і не змінюється із заміною йоду на бром. Тому енолізація є стадією, яка визначає швидкість реакції, а наступне приєднання галогену відбувається у швидкій стадії. Використовуючи константи швидкості йодування ацетону $\boldsymbol{k}$, наведені у таблиці, обчисліть усереднені коефіцієнти у рівнянні Бренстеда і каталітичні константи всіх кислот. $\boldsymbol{K_a}$ – константа дисоціації кислоти.

Каталізатор	$\boldsymbol{K_a}$	$\boldsymbol{k} \cdot 10^6$, л/(моль·с)	Каталізатор	$\boldsymbol{K_a}$	$\boldsymbol{k} \cdot 10^6$, л/(моль·с)
Діхлороцтова кислота	$5{,}7 \cdot 10^{-2}$	220	α-хлорпропанова кислота	$1{,}01 \cdot 10^{-4}$	5,9
α,β-дібромпро-	$6{,}7 \cdot 10^{-3}$	63	Оцтова	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$	2,4

панова кислота			кислота		
Монохлор-оцтова кислота	$1{,}41\cdot10^{-3}$	34	Пропанова кислота	$1{,}34\cdot10^{-5}$	1,7
Гліколева кислота	$1{,}54\cdot10^{-4}$	8,4	Триметил-оцтова кислота	$9{,}1\cdot10^{-3}$	1,9

2.8.10. Енергія активації реакції: $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$

при 450°С дорівнює 280 кДж/проб. Каталізатор на основі Fe_2O_3, знижує енергію активації цієї реакції до 160 кДж/проб (при 630°С). А каталізатори на основі V_2O_5 та Pt, які працюють при 450°С, знижують E_a до 92 і 68 кДж/проб. Обчисліть активності наведених каталізаторів. Який з розглянутих каталізаторів доцільніше використовувати на підприємстві? Відповідь обґрунтуйте.

2.8.11. Енергія активації реакції розкладу пероксиду водню у водному розчині дорівнює 75,4 кДж/проб. У присутності KJ (каталізатор) – 56,5 кДж/проб., а у присутності колоїдної платини – 49,0 кДж/проб. Обчисліть і порівняйте каталітичну активність KJ і колоїдної платини у цьому процесі при 20°С. Запропонуйте механізм каталізу йодистим калієм.

2.8.12. Енергія активації реакції розкладу пероксиду водню у водному розчині дорівнює 75,4 кДж/проб. Константа швидкості при 293К дорівнює $3{,}3\cdot10^{-4}$ хв$^{-1}$. За тієї ж температури у присутності 2г активованого вугілля k = 0,0056 хв$^{-1}$, а у присутності 0,02г порошку двоокису марганцю – 0,14 хв$^{-1}$. Обчисліть питомі каталітичні константи наведених каталізаторів, порівняйте їх каталітичну активність, оцініть зниження енергії активації реакції у їхній присутності.

* [9], стор. 453-455.

3.ПЕРЕЛІК КОНТРОЛЬНИХ ПИТАНЬ

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. 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.

3.1.6. Яке рівняння для швидкості хімічної реакції є більш загальним: $\omega = -\frac{1}{\nu_i}\cdot\frac{dn}{Vd\tau}$ 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 і-тої вихідної речовини відповідно)?

3.1.7. 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.

3.1.8. У яких одиницях вимірюють швидкість хімічної реакції?

3.1.9. Які фактори впливають на швидкість хімічної реакції?

3.1.10. Що називають частинним порядком (порядком за даною речовиною) та загальним (повним) кінетичним порядком реакції? Що розуміють під терміном "псевдопорядок" реакції? Поясніть на прикладі.

3.1.11. Чи може порядок реакції приймати нульове, дробове, від'ємне значення?

3.1.12. Що називають молекулярністю хімічної реакції? Чому молекулярність хімічних реакцій не перевищує трьох? В яких випадках молекулярність і порядок реакції співпадають?

3.1.13. Яку інформацію про хімічну реакцію можна отримати із залежності концентрації реагуючої речовини від часу?

3.1.14. Як визначити істинну швидкість хімічної реакції за кінетичною кривою?

3.1.15. Як змінюється концентрація продукту реакції з часом, якщо реакція має нульовий порядок?

3.1.16. Які реакції відносять до кінетично необоротних?

3.1.17. Запишіть та проаналізуйте кінетичне рівняння для необоротної реакції 1-го порядку в інтегральній формі.

3.1.18. Як залежить концентрація реагуючої речовини від часу для необоротної реакції 1-го порядку? Напишіть рівняння цієї залежності.

3.1.19. Запишіть кінетичне рівняння для необоротної реакції 2-го порядку у диференціальній формі для: а) однакових початкових концентрацій, б) неоднакових початкових концентрацій реагуючих речовин.

3.1.20. Яким рівнянням описується залежність концентрації реагуючих речовин від часу у випадку необоротної реакції 2-го порядку, якщо вихідні концентрації реагуючих речовин рівні?

3.1.21. Як графічно визначити значення константи швидкості необоротної реакції: а) 1-го порядку, б) 2-го порядку?

3.1.22. Запишіть кінетичне рівняння для необоротної реакції **n**-го порядку в інтегральній та диференціальній формах.

3.1.23. Що позначає термін "час напівперетворення"? Як його можна розрахувати для реакцій 1-го, 2-го та 3-го порядків?

3.1.24. 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?

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

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

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

3.1.28. 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 $A \rightleftarrows B$ для двох випадків: а) $C_{B0} = 0$; б) $C_{B0} > 0$.

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

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'язує між собою константи швидкості прямої і зворотної стадій реакції $A \rightleftarrows B$ з константою рівноваги цієї реакції.

3.2.11. Які реакції називаються паралельними? Наведіть конкретні приклади.

3.2.12. Нарисуйте кінетичні криві залежностей C_A, C_B, C_C від часу для паралельної необоротної реакції $A \xrightarrow{k_1} B$, $A \xrightarrow{k_2} C$, якщо $k_1 > k_2$.

3.2.13. Нарисуйте кінетичні криві речовин A, B і C для паралельної реакції $A \xrightarrow{k_1} B$, $A \xrightarrow{k_2} C$, якщо $k_1 = k_2$.

3.2.14. Напишіть кінетичні рівняння для швидкостей окремих стадій паралельної реакції типу $A \xrightarrow{k_1} B$, $A \xrightarrow{k_2} C$.

3.2.15. Напишіть вираз для загальної швидкості паралельної реакції типу $A \xrightarrow{k_1} B$, $A \xrightarrow{k_2} C$, $A \xrightarrow{k_3} D$.

3.2.16. 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?

3.2.17. Виведіть рівняння для залежності C_A від часу для паралельної реакції типу $A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{cases}$.

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

3.2.19. Що таке лімітуюча стадія?

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

3.2.21. 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.

3.2.22. 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?

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

3.2.24. 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.

3.2.25. Як зміниться час досягнення максимальної концентрації речовини B (τ_{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. 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?

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.3.13. 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?

3.3.14. 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?

3.3.15. 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 $\boldsymbol{Z_0}$?

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 Максвела-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 грунтується теорія активованого комплексу (перехідного стану)?

3.4.13. Як пов'язані між собою теплота активації $\Delta H^{\neq}$ 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 = 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. Що таке активований комплекс і чим від відрізняється від проміжних частинок?

3.4.20. 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 $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ введення у водний розчин сульфату калію?

3.5.6. Нарисуйте графік залежності $\lg\left(\frac{k}{k_0}\right) = f\left(\sqrt{I}\right)$ для реакції $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ 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. Кінетика гетерогенних процесів

3.7.1. Назвіть особливості та стадії гетерогенно-каталітичних процесів.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.8. Адсорбція на межі розділу тверда поверхня/газ

3.8.1. Дайте визначення адсорбції, адсорбенту, адсорбата. Наведіть розмірності адсорбції.

3.8.2. Дайте визначення процесу адсорбції. Які види адсорбції розрізняють?

3.8.3. Що таке хемосорбція?

3.8.4. Екзо- чи ендотермічним є процес адорбції? Відповідь поясніть.

3.8.5. Які залежності називають ізотермами адсорбції? Ізобарами? Ізостерами?

3.8.6. Накресліть ізотерми: моношарової адсорбції; багатошарової адсорбції; ступінчастої адсорбції; адсорбції зі значною атракційною взаємодією.

3.8.7. Перелічіть основні положення теорії мономолекулярної адсорбції.

3.8.8. Наведіть і проаналізуйте рівняння Ленгмюра.

3.8.9. Перелічіть основні положення теорії БЕТ.

3.8.10. Запишіть і проаналізуйте рівняння БЕТ.

3.8.11. Перелічіть основні положення теорії Поляні.

3.8.12. З якою метою лінеаризують ізотерми адсорбції? Наведіть приклад.

3.8.13. У яких координатах лінеаризується ізотерма Ленгмюра? Яку інформацію можна здобути шляхом такої лінеаризації?

3.8.14. У яких координатах лінеаризується ізотерма БЕТ? Яку інформацію можна здобути шляхом такої лінеаризації?

3.8.15. Що таке адсорбційний потенціал? Як його можна визначити?

3.8.16. Накресліть характеристичну криву. У чому полягають її особливості?

3.8.17. Запишіть рівняння Дубініна-Радушкевича для адсорбції на поруватому адсорбенті з малою, середньою та значною поруватістю.

3.8.18. Покажіть будову адсорбційного шару згідно з теоріями Ленгмюра, БЕТ та потенціальною теорією.

3.8.19. Запишіть емпіричне адсорбційне рівняння Фрейндліха. Яким чином можна визначити константи цього рівняння?

3.8.20. Що таке питома поверхня адсорбента? Яким чином її можна визначити

3.8.21. Що таке питомий об'єм адсорбента? Яким чином його можна визначити?

3.8.22.У яких випадках доцільно використовувати для характеристики адсорбента поняття „питома поверхня", а у яких – „питомий об'єм"?

3.8.23.Поясніть явище гістерезису на пористих адсорбентах.

3.9. Кінетика електрохімічних реакцій

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?

3.10. Гомогенний каталіз

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

3.10.2. Які основні уявлення використовують для пояснення дії каталізатора?

3.10.3. Що таке каталізатор та інгібітор хімічної реакції?

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

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

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

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

$$A + K \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AK; \quad AK + B \xrightarrow{k_3} AB + K.$$

3.10.8. Що розуміють під каталітичною активністю та селективністю каталізатора?

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

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

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

3.10.12. 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^-.

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

3.11. Гетерогенний каталіз

3.11.1. Назвіть стадії гетерогенно-каталітичних процесів.

3.11.2. Запишіть та прокоментуйте рівняння для закону діючих поверхонь.

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

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

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

3.11.6. Які сучасні теоретичні уявлення в гетерогенному каталізі існують?

4. 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. Лебідь В.І. Фізична хімія.-Харків: Гімназія, 2008. – 478 с.

7. Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В. Сборник примеров

и задач по физической химии. - М.: Высш. шк., 1976. - 381 с.

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

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

10. Методичні вказівки № 714 (254)

11. Методичні вказівки № 896.

12. Справочник химика. I том. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника. – Л. – М., 1962 г., 1072 с.

13. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1989. - 464 с.