

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

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ  
З ОРГАНІЗАЦІЇ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ  
З ДИСЦИПЛІНИ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ»  
РОЗДІЛ «ХІМІЧНА КІНЕТИКА І КАТАЛІЗ»  
ЗА ОСВІТНІМ РІВНЕМ «БАКАЛАВР»  
ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ  
«161 - ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ»

Затверджено на засіданні  
кафедри фізичної хімії.  
Протокол № 9 від 14.05.2019р.

Методичні вказівки з організації самостійної роботи студентів з дисципліни "Фізична хімія" розділ «Хімічна кінетика і каталіз» за освітнім рівнем «Бакалавр» для студентів спеціальності «161 - Хімічні технології та інженерія» / Укл.: Сухомлин Д.А., Гиренко Д.В. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2020. – 22 с.

Укладачі: Д.А. Сухомлин, канд.хім.наук, доцент  
Д.В. Гиренко, канд.хім.наук, доцент

Відповідальний за випуск О. Б. Веліченко, д-р хім. наук

#### Навчальне видання

Методичні вказівки з організації самостійної роботи студентів з дисципліни "Фізична хімія" розділ «Хімічна кінетика і каталіз» за освітнім рівнем «Бакалавр» для студентів спеціальності «161 - Хімічні технології та інженерія».

Укладачі: СУХОМЛИН Дмитро Андрійович  
ГИРЕНКО Дмитро Вадимович

Редактор

Коректор

Технічний редактор

Комп'ютерна верстка

Підписано до друку Формат 60×84/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.  
Умов. друк. арк. 0,6. Обл.-вид. арк. 0,67. Тираж 100 прим.  
Зам. № 2. Свідоцтво ДК № 5026 від 16.12.2015.

---

ДВНЗ УДХТУ, 49005, Дніпро-5, просп. Гагаріна, 8.

---

Редакційно-видавничий відділ

## ЗМІСТ

|                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВСТУП .....                                                                                             | 4  |
| 1. Тематичний план та зміст лекційного курсу до розділу «Хімічна кінетика і каталіз» (V-й семестр)..... | 4  |
| 2. Завдання для індивідуального та самостійного виконання. ....                                         | 6  |
| 2.1. Домашнє розрахункове завдання №1 .....                                                             | 6  |
| 2.2. Домашнє розрахункове завдання №2.....                                                              | 14 |
| 2.2.1.Завдання 2а. Послідовні реакції. ....                                                             | 14 |
| 2.2.2. Завдання 2б. Паралельні реакції.....                                                             | 17 |
| 2.3. Домашнє розрахункове завдання №3.....                                                              | 20 |
| Список рекомендованої літератури.....                                                                   | 22 |

## ВСТУП

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.

### 1. Тематичний план та зміст лекційного курсу до розділу «Хімічна кінетика і каталіз» (V-й семестр).

#### **Змістовий модуль 5. Теоретичні основи кінетики хімічних реакцій.**

Тема 5.1 – **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.)

Тема 5.2 – **Необоротні гомогенні хімічні реакції першого, другого та n-го порядків.** (Аналіз кінетичних рівнянь. Час напівперетворення. Методи визначення порядку реакцій: інтегральні та диференційні.)

Тема 5.3 – **Складні хімічні реакції.** (Постулати, що використовують при виводі кінетичних рівнянь складних хімічних реакцій. Двосторонні, паралельні та послідовні реакції першого порядку кінетичні рівняння. Кінетичні криві.)

Тема 5.4 – **Вплив температури на швидкість хімічних реакцій.** (Правило Вант-Гоффа. Коефіцієнт Вант-Гоффа. Рівняння Арреніуса. Енергія активації. Теорія активних співударень (ТАС). Теорія перехідного стану (ТПС). Метод стаціонарних концентрацій Боденштейна. Механізм мономолекулярних реакцій. Теорія Ліндемана.)

Тема 5.5 – **Особливості кінетики окремих реакцій з погляду теорій кінетики. Реакції у розчинах.** (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.)

Тема 5.6 – **Ланцюгові та фотохімічні реакції.** (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. Теплове спалахнення.)

## **Змістовий модуль 6. Гетерогенні процеси. Каталіз.**

Тема 6.1 – **Кінетика гетерогенних процесів.** (Класифікація, загальні закономірності гетерогенних реакцій. Кінетика простих гетерогенних реакцій. Характеристика транспортної стадії. Швидкість дифузії. Класифікація дифузійних процесів (стаціонарна, нестаціонарна, обмежена, необмежена). Теорії кінетики простих гетерогенних процесів в умовах стаціонарної конвективної дифузії. Вплив температури та перемішування на кінетику простих гетерогенних процесів. Кінетика реакцій, перебігаючи в умовах нестаціонарної дифузії.)

Тема 6.2 – **Загальні поняття каталізу.** (Особливості кінетики каталітичних реакцій. Каталітична активність та селективність. Ступінь компенсації. Класифікація каталітичних процесів. Поширеність та практичне значення каталітичних реакцій.)

Тема 6.3 – **Гомогенний каталіз** (Гомогенний каталіз. Сутність каталітичної дії. Злитий та роздільний механізми каталізу. Кінетичні рівняння гомогенних каталітичних реакцій. Енергетичні діаграми ходу реакцій. Кисотно-основний каталіз: Специфічний і загальний. Кінетичні рівняння. Залежність ефективної константи швидкості від рН реакційної суміші. Окисно-відновний та металокомплексний каталіз.)

Тема 6.4 – **Формальна кінетика гетерогенно-каталітичних процесів.** (Закон діючих поверхонь. Рівняння Ленгмюра–Хіншельвуда. Виведення та аналіз рівняння для мономолекулярної реакції, перебігаючої у зовнішньокінетичній області для сповільненої хімічної стадії. Виведення та аналіз рівняння для бімолекулярної реакції, перебігаючої з кінетичним контролем. Вплив температури на швидкість гетерогенно-каталітичних реакцій. Залежність величини ефективної енергії активації від теплоти адсорбції.)

Тема 6.5 – **Гетерогенний каталіз та каталізатори** (Особливості каталізаторів (каталітична активність та селективність, модифікація, каталіз на носіях, інгібування, старіння). Теорії каталізу.)

## 2. Завдання для індивідуального та самостійного виконання.

### 2.1. Домашнє розрахункове завдання №1.

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

Користуючись даними про хід даної реакції  $A$ , яка проходить за температури  $T$  (К) (табл. 1), виконати наступні завдання.

1. Визначити концентрації вихідної речовини ( $C_{вих}$ ) у моль/м<sup>3</sup> для кожного вказаного у таблиці 1 моменту часу  $\tau_i$  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<sup>3</sup>), яка прореагує до моменту часу  $\tau_1$ .

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 1

| Вар. | Реакція $A$ ,<br>Метод контролю за ходом<br>реакції ( $z$ ),<br>температура ( $T$ )                                                                           | Час $\tau_i$ , хв                   | Значення $z$                                 | $\tau_1$ , хв |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------|---------------|
| 1    | $2\text{NCl}_3$ (рідина) $\rightarrow \text{N}_2 + 3\text{Cl}_2$<br>$z$ – об'єм $\text{N}_2$ , см <sup>3</sup> ;<br>$\text{Cl}_2$ поглинається<br>$T = 298,2$ | 4<br>6<br>8<br>15<br>22<br>$\infty$ | 10,0<br>13,0<br>16,3<br>23,0<br>26,0<br>28,5 | 10            |

|   |                                                                                                                                                                                               |          |       |     |
|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-------|-----|
| 2 | $A \rightarrow B$<br>$z$ – об'єм газу А (см <sup>3</sup> ) за тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па<br>$T = 293,2$                                                                                      | 0        | 0,102 | 300 |
|   |                                                                                                                                                                                               | 70       | 0,062 |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 110      | 0,044 |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 165      | 0,025 |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 200      | 0,019 |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 250      | 0,016 |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 360      | 0,007 |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 450      | 0,003 |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 600      | 0,002 |     |
| 3 | $2C_2H_5OH + 2Br_2 \rightarrow$<br>$CH_3COOC_2H_5 + 4HBr$<br>$z$ – концентрація бром у $C_{Br_2} \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup><br>Спирт у великому надлишку<br>$T = 298,2$               | 0        | 4,24  | 12  |
|   |                                                                                                                                                                                               | 4        | 3,14  |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 6        | 2,49  |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 10       | 2,24  |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 15       | 1,78  |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 0        | 8,14  |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 4        | 6,10  |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 10       | 4,55  |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 15       | 3,73  |     |
| 4 | $2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$<br>(у водному розчині)<br>$z$ – об'єм 0,05 н. розчину $KMnO_4$ (см <sup>3</sup> ), який пішов на титрування проби об'ємом 10 см <sup>3</sup><br>$T = 303,2$ | 0        | 22,80 | 18  |
|   |                                                                                                                                                                                               | 10       | 13,80 |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 15       | 10,45 |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 20       | 8,25  |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 25       | 6,36  |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 30       | 4,95  |     |
| 5 | $K_2S_2O_8 + 2KI \rightarrow$<br>$2K_2SO_4 + I_2$<br>$z$ – об'єм (мл) 0,01 н. розчину $Na_2S_2O_3$ , який пішов на титрування 25 см <sup>3</sup> проби<br>$T = 298,2$                         | 9        | 4,52  | 20  |
|   |                                                                                                                                                                                               | 16       | 7,80  |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 24       | 11,47 |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 32       | 14,19 |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | $\infty$ | 20,05 |     |
| 6 | Розчин $N_2O_5$ у $CCl_4$ розкладається з виділенням кисню<br>$z$ – об'єм $O_2$ (см <sup>3</sup> ) за тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па<br>$N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + 1/2O_2$<br>$T = 313,2$       | 20       | 11,4  | 70  |
|   |                                                                                                                                                                                               | 40       | 19,9  |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 60       | 23,9  |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 80       | 27,2  |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | 100      | 29,5  |     |
|   |                                                                                                                                                                                               | $\infty$ | 34,75 |     |

|    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                               |                                                                                                                                                                                                              |      |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 7  | Розчин $\text{H}_2\text{O}_2$ у присутності колоїдної платини (каталізатор) розкладається з виділенням $\text{O}_2$<br>$z$ – об'єм $\text{O}_2$ ( $\text{см}^3$ ); $T = 353$                                                                                                                                                                                                      | 10<br>20<br>30<br>40<br>$\infty$                              | 3,3<br>5,9<br>8,1<br>9,6<br>15,6                                                                                                                                                                             | 24   |
| 8  | $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$<br>$a$ – початкова концентрація $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}$ (моль/ $\text{дм}^3$ )<br>$b$ – початкова концентрація $\text{NaOH}$ (моль/ $\text{дм}^3$ )<br>$x$ – зменшення концентрації вихідної речовини (моль/ $\text{дм}^3$ ); $T = 291\text{K}$ | 0<br>178<br>273<br>531<br>866<br>1510<br>1918<br>2401         | <b>a - x</b><br>0,00980<br>0,00892<br>0,00864<br>0,00792<br>0,00742<br>0,00646<br>0,00603<br>0,00574<br><b>b - x</b><br>0,00486<br>0,00398<br>0,00370<br>0,00297<br>0,00230<br>0,00151<br>0,00109<br>0,00080 | 900  |
| 9  | $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза) + $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (фруктоза)<br>$C_0$ – початкова концентрація цукру ( $C_0 = 0,65$ моль/ $\text{дм}^3$ )<br>$C$ – концентрація цукру у даний момент часу (моль/ $\text{дм}^3$ )<br>$T = 298$                                          | 0<br>1435<br>4315<br>7070<br>11360<br>14170<br>16935<br>19815 | <b><math>C_0/C</math></b><br>1<br>1,081<br>1,266<br>1,464<br>1,830<br>2,117<br>2,466<br>2,857                                                                                                                | 8000 |
| 10 | $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$<br>$a$ – початкова концентрація $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ і $\text{NaOH}$ (моль/ $\text{дм}^3$ )<br>$x$ – зменшення концентрації реагентів (моль/ $\text{дм}^3$ )<br>$T = 293$                                                                  | 0<br>300<br>900<br>1380<br>2100<br>3300<br>7200               | <b>(a - x)</b><br>0,0200<br>0,0128<br>0,00766<br>0,00540<br>0,00426<br>0,00289<br>0,00138                                                                                                                    | 4000 |

|    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                               |                                                                        |      |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------|
| 11 | $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 0,5\text{O}_2$<br>$z$ – концентрація $\text{N}_2\text{O}_5$ ,<br>моль/дм <sup>3</sup><br>$T = 298$                                                                                                                                    | 0<br>184<br>319<br>526<br>867<br>1198<br>1877<br>2315<br>3144 | 2,33<br>2,08<br>1,91<br>1,67<br>1,36<br>1,11<br>0,72<br>0,55<br>0,34   | 2000 |
| 12 | $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$<br>$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{OH}$<br>$z$ – концентрація луку<br>(моль/дм <sup>3</sup> ). Вихідні<br>концентрації реагентів<br>однакові<br>$T = 298$                                                                    | 0<br>3<br>5<br>7<br>10<br>15<br>25                            | 0,01<br>0,00740<br>0,00634<br>0,00550<br>0,00464<br>0,00363<br>0,00254 | 20   |
| 13 | $\text{COOH}(\text{CHBr})_2\text{COOH} \rightarrow$<br>$\text{COOHCSBr}=\text{CHCOOH} +$<br>$2\text{HBr}$<br>$z$ – об'єм розчину (см <sup>3</sup> )<br>$\text{NaOH}$ з концентрацією<br>0,1 моль/дм <sup>3</sup> , що пішов на<br>титрування проби об'ємом<br>20 см <sup>3</sup> , $T = 323,2$ | 0<br>300<br>900<br>1836<br>3240<br>4320<br>6939               | 12,11<br>12,55<br>13,48<br>14,63<br>16,19<br>17,22<br>19,20            | 240  |
| 14 | $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$<br>(у конц. розчині $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<br>$z$ – об'єм 0,1 н. розчину<br>$\text{KMnO}_4$ (см <sup>3</sup> ), необхідний<br>для титрування проби<br>реакційної суміші, об'єм<br>якої 10 см <sup>3</sup><br>$T = 323,2$                | 0<br>120<br>240<br>420<br>600<br>900<br>1440                  | 11,45<br>9,63<br>8,11<br>6,22<br>4,79<br>2,97<br>1,44                  | 800  |
| 15 | $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$<br>$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза) +<br>$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (фруктоза)<br>(у 0,1 н. $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<br>$z$ – концентрація<br>фруктози, моль/дм <sup>3</sup><br>$T = 323$    | 10<br>35<br>60<br>100<br>$\infty$                             | 0,08<br>0,24<br>0,35<br>0,45<br>0,58                                   | 50   |

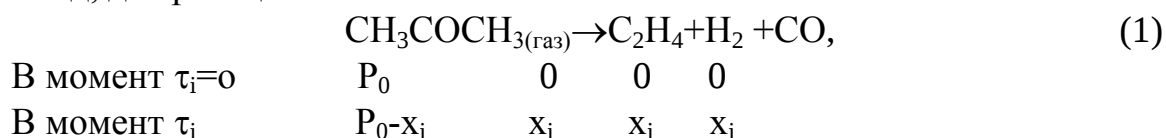
|    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                     |                                                                      |     |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----|
| 16 | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{C}_3\text{H}_7\text{Br} \rightarrow \text{NaBr} + \text{C}_3\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$<br>$z$ – об'єм ( $\text{см}^3$ ) 0,02572 н. розчину йоду, що пішов на титрування проби $10 \text{ см}^3$ .<br>Початкова концентрація $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , який був взятий у надлишку, дорівнює 0,1 н.<br>$T = 310,7$ | 0<br>18,5<br>33,5<br>53,2<br>84,2<br>123,0<br>187,2 | 37,63<br>35,20<br>33,63<br>31,90<br>29,86<br>28,04<br>26,01          | 70  |
| 17 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCH}_3\text{I}$ (у нітробензолі)<br>$z$ – кількість триетиламіну (у моль/ $\text{дм}^3$ ), який прореагував за час $\tau$ .<br>Початкові концентрації реагентів однакові і дорівнюють 0,0198 моль/ $\text{дм}^3$<br>$T = 298,2$                                                 | 20<br>30<br>40<br>60<br>75<br>90                    | 0,00876<br>0,01066<br>0,01208<br>0,01392<br>0,01476<br>0,01538       | 70  |
| 18 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{N}_2$<br>Початкова концентрація $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ складає $10 \text{ г/дм}^3$ .<br>$z$ – об'єм азоту ( $\text{см}^3$ ), що утворився у реакції, за тиску $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$<br>$T = 323$                                                            | 6<br>9<br>12<br>14<br>18<br>22<br>24<br>26<br>30    | 19,3<br>26,0<br>32,6<br>36,0<br>41,3<br>45,0<br>46,5<br>48,3<br>50,4 | 20  |
| 19 | Реакція інверсії цукрози у 0,1 н. Розчині $\text{H}_2\text{SO}_4$<br>$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза) + $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (фруктоза)<br>$z$ – концентрація цукрози, моль/ $\text{дм}^3$<br>$T = 303$                                                                      | 0<br>25<br>115<br>512<br>1080<br>2000               | 500<br>482<br>422<br>236<br>103<br>26                                | 450 |

|    |                                                                           |      |              |              |      |
|----|---------------------------------------------------------------------------|------|--------------|--------------|------|
| 20 | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow$            |      | <b>a - x</b> | <b>b - x</b> | 4800 |
|    | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$                        | 0    | 0,1214       | 0,0515       |      |
|    | (у 50%-му водно-етаноловому розчині)                                      | 396  | 0,1148       | 0,0449       |      |
|    | <b>a - x</b> – концентрація                                               | 1140 | 0,1064       | 0,0365       |      |
|    | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ , моль/л;                            | 1572 | 0,1020       | 0,0321       |      |
|    | <b>b - x</b> – концентрація $\text{OH}^-$ , моль/л; $T_1 = 293 \text{ K}$ | 2568 | 0,0945       | 0,0246       |      |
|    |                                                                           | 4014 | 0,0871       | 0,0175       |      |
| 21 | $\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7 + \text{NaOH} \rightarrow$            | 0    | 15,0         |              | 15   |
|    | $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$                 | 10   | 9,1          |              |      |
|    | <b>z</b> – концентрація                                                   | 28   | 5,4          |              |      |
|    | пропілацетату, моль/м <sup>3</sup>                                        | 40   | 4,2          |              |      |
|    | $T = 293$                                                                 | 65   | 2,9          |              |      |
|    |                                                                           | 90   | 2,2          |              |      |

### 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<sup>3</sup>, в інших треба обчислити концентрацію за результатами титрування проб реакційної суміші. Якщо за кінетикою реакції слідували вимірюючи загальний тиск газоподібної реакційної суміші, застосовують закон Дальтона та рівняння стану ідеального газу Менделєєва-Клапейрона.

Наприклад, для реакції:



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

Загальний тиск в кожний момент часу дорівнює

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

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

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

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

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

За рівнянням (4) визначаємо концентрацію вихідної речовини для кожного вказаного моменту часу у моль/м<sup>3</sup>, заносимо до таблиці 2 і будуємо графік залежності  $C_i=f(\tau)$  (рис.1)

Таблиця 2

|   | $\tau$ ,<br>хв | $C_i$ ,<br>моль/м <sup>3</sup> | $\ln C_i$ | $1/C_i$ ,<br>м <sup>3</sup> /моль |
|---|----------------|--------------------------------|-----------|-----------------------------------|
| 1 | $\tau_1$       | $C_1$                          | $\ln C_1$ | $1/C_1$                           |
| 2 | $\tau_2$       | $C_2$                          | $\ln C_2$ | $1/C_2$                           |
| 3 | $\tau_3$       | $C_3$                          | $\ln C_3$ | $1/C_3$                           |
| 4 | $\tau_4$       | $C_4$                          | $\ln C_4$ | $1/C_4$                           |
| 5 | $\tau_5$       | $C_5$                          | $\ln C_5$ | $1/C_5$                           |

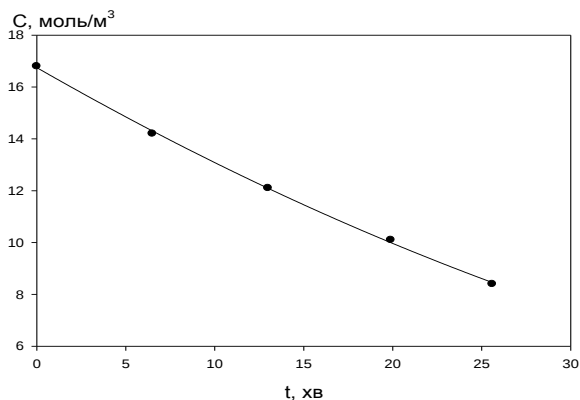


Рис. 1. Залежність концентрації вихідної речовини від часу

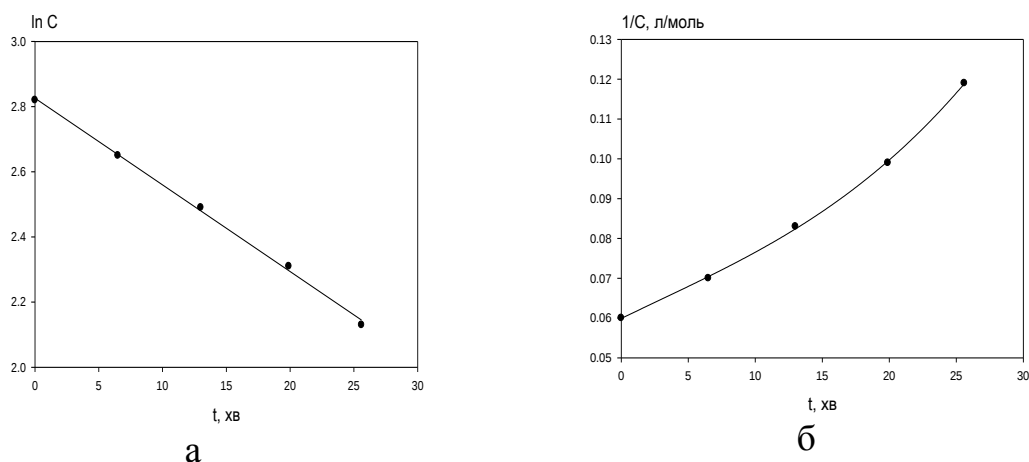


Рис. 2. Залежність концентрації вихідної речовини від часу в лінійних координатах для реакцій 1-го порядку (а) и 2-го порядку (б)

До п.2. Обчислюємо значення  $\ln C_i$  і  $1/C_i$  для всіх моментів часу (табл. 2) 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 диференціальні 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 диференціальне кінетичне рівняння (закон діючих мас) та інтегральне рівняння:  $C = f(\tau)$  до даної реакції за встановленим порядком. Наприклад,

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

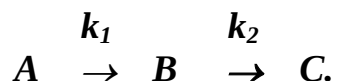
До п.6. Кількість вихідної речовини, що прореагувала за час  $\tau$  можна обчислити за формулою відповідного порядку  $x = f(\tau)$ , або обчислити концентрацію вихідної речовини, що залишилась до даного моменту часу, а  $x$  знайти за різницею:  $x = C_0 - C_\tau$ .

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  $x = C_{0A}/2$  (якщо  $C_{0A} < C_{0B}$ ).

**2.2. Домашнє розрахункове завдання №2.**  
(Формальна кінетика. Складні реакції 1-го порядку)

**2.2.1.Завдання 2а. Послідовні реакції.**

Послідовна реакція першого порядку проходить за схемою



Початкова концентрація вихідної речовини  $A$  дорівнює  $[A]_0$  (табл.3).

Обчислити:

1. Час досягнення максимальної концентрації проміжної речовини  $B$  ( $\tau_{\max}$ ).
2. Концентрацію речовини  $A$  на час  $\tau = \tau_{\max}$ .
3. Максимальну концентрацію проміжної речовини  $B$  (у моль/дм<sup>3</sup>).
4. Час ( $\tau_1$ ), необхідний для досягнення концентрації вихідної речовини  $A$ , рівної  $[A]_1$ .
5. Концентрації  $[B]$  і  $[C]$  у момент часу  $\tau_1$ .
6. Швидкість першої та другої стадій у момент часу  $\tau_1$ .
7. Час ( $\tau_{95}$ ) (по речовині  $A$ ), за який реакція перебігає на 95%.
8. Побудувати графік залежності концентрацій реагентів від часу

$$[A], [B], [C] = f(\tau).$$

Таблиця 3

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

|    |      |      |       |       |
|----|------|------|-------|-------|
| 20 | 2,5  | 0,75 | 0,075 | 0,105 |
| 21 | 1,2  | 0,65 | 0,118 | 0,08  |
| 22 | 1,21 | 0,68 | 0,12  | 0,081 |
| 23 | 1,22 | 0,74 | 0,08  | 0,13  |
| 24 | 1,23 | 0,82 | 0,14  | 0,83  |
| 25 | 1,5  | 0,95 | 0,15  | 0,16  |
| 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):

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

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):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$w_i = k_i c_{i,t} \quad (11)$$

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  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C] = f(\tau)$  (рис. 3)

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

Результати обчислень заносимо до табл. 4.

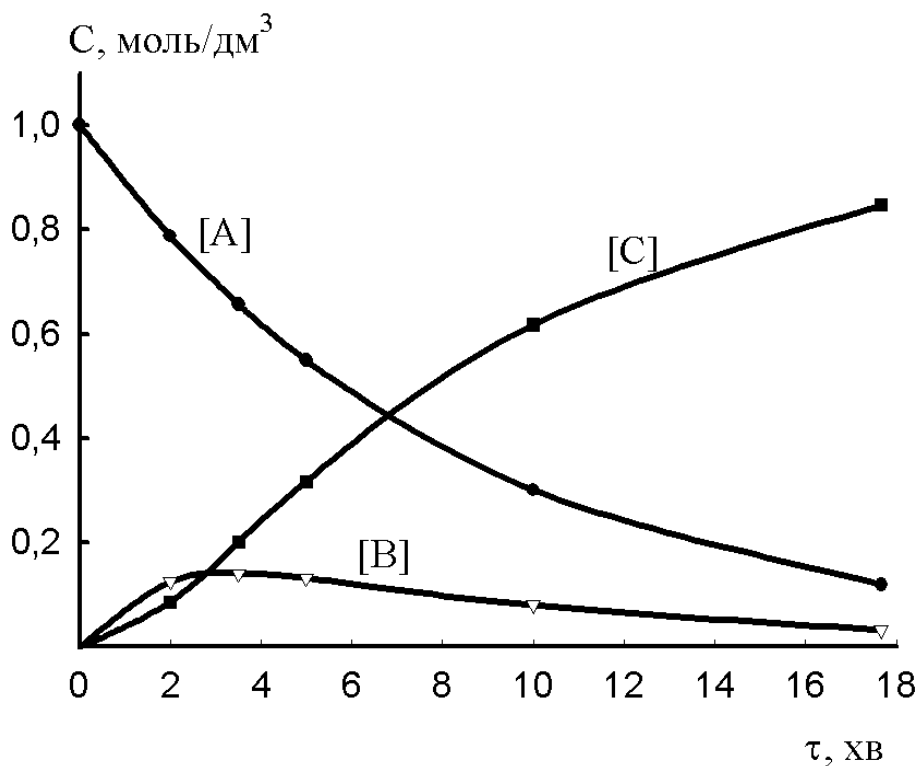


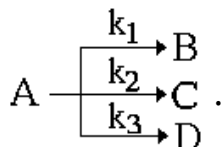
Рис. 3. Залежність концентрації учасників послідовної реакції від часу

Таблиця 4

| $\tau$ , хв.                 | 0       | $\tau_1$ | $\tau_{\max}$ | $\tau_2$ | $\tau_3$ | $\tau_4$ |
|------------------------------|---------|----------|---------------|----------|----------|----------|
| $[A]$ , моль/дм <sup>3</sup> | $[A]_0$ | $[A]_1$  | $[A]_{\max}$  | $[A]_2$  | $[A]_3$  | $[A]_4$  |
| $[B]$ , моль/дм <sup>3</sup> | 0       | $[B]_1$  | $[B]_{\max}$  | $[B]_2$  | $[B]_3$  | $[B]_4$  |
| $[C]$ , моль/дм <sup>3</sup> | 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. 5), початкові концентрації  $B$ ,  $C$  і  $D$  дорівнюють 0. Через певний проміжок часу  $\tau_1$  після початку реакції концентрації  $A$ ,  $B$  і  $C$  складають  $[A]_1$ ,  $[B]_1$ ,  $[C]_1$  відповідно.

1. Визначити константи швидкості  $k_1$ ,  $k_2$  і  $k_3$ .
2. Розрахувати концентрації компонентів у реакційній суміші для часу  $\tau \rightarrow \infty$ .
3. 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 5

| Варіант | $[A]_0$ ,<br>моль/м <sup>3</sup> | $\tau_1$ , хв | $[A]_1$ ,<br>моль/м <sup>3</sup> | $[B]_1$ ,<br>моль/м <sup>3</sup> | $[C]_1$ ,<br>моль/м <sup>3</sup> | $y$ (%) |
|---------|----------------------------------|---------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------|
| 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 |
|----|-----|----|-----|----|----|----|

### 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):

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

де  $[A]_0$  – початкова концентрація вихідної речовини А,  $[A]_1$ ,  $[B]_1$ ,  $[C]_1$ ,  $[D]_1$  – концентрації реагентів на момент часу  $\tau_1$ .

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  $\tau \rightarrow \infty$  концентрація вихідної речовини А  $[A]_{\tau \rightarrow \infty}$  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  $\tau_2$ , до якого концентрація речовини С 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):

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

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  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D] = f(\tau)$ .

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

Результати обчислень заносимо до табл. 6.

Таблиця 6

| $\tau$ , хв.                 | 0       | $\tau_1$ | $\tau_{1/2}$ | $\tau_2$ |
|------------------------------|---------|----------|--------------|----------|
| $[A]$ , моль/дм <sup>3</sup> | $[A]_0$ | $[A]_1$  | $[A]_{1/2}$  | $[A]_2$  |
| $[B]$ , моль/дм <sup>3</sup> | 0       | $[B]_1$  | $[B]_{1/2}$  | $[B]_2$  |
| $[C]$ , моль/дм <sup>3</sup> | 0       | $[C]_1$  | $[C]_{1/2}$  | $[C]_2$  |
| $[D]$ , моль/дм <sup>3</sup> | 0       | $[D]_1$  | $[D]_{1/2}$  | $[D]_2$  |

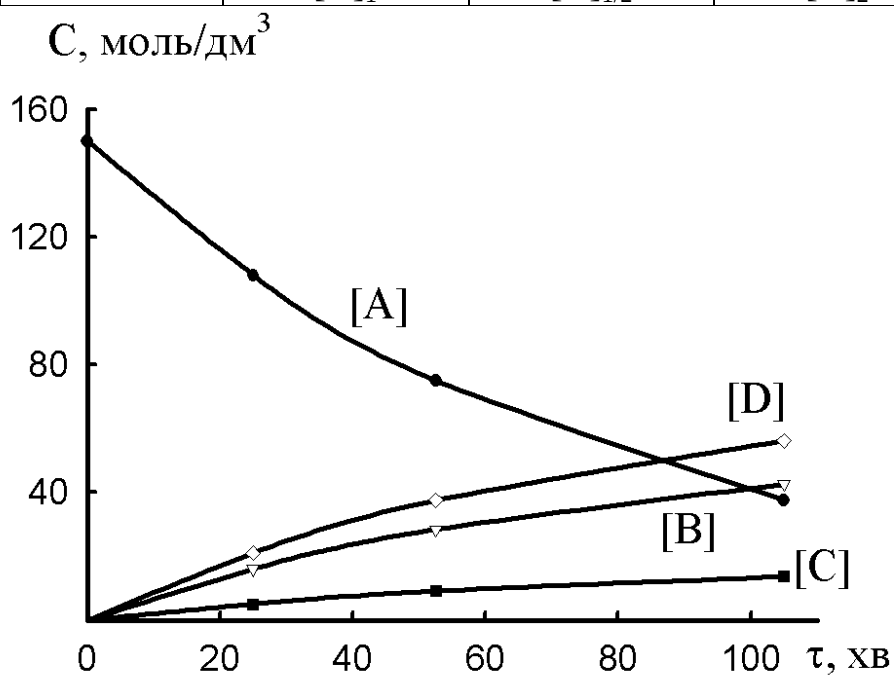


Рис. 4. Залежність концентрації учасників паралельної реакції від часу

### 2.3. Домашнє розрахункове завдання №3. (Залежність швидкості хімічних реакцій від температури)

За значеннями констант швидкості хімічної реакції при двох температурах (табл.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  $\tau$  (хв), якщо початкова концентрація дорівнює  $C_0$  (моль/дм<sup>3</sup>) (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 25K (від  $T_1$ )?
- (Загальний порядок реакції дорівнює  $n$ . Розмірність констант швидкості для реакцій першого порядку – хв<sup>-1</sup>, для реакцій 2-го порядку – хв<sup>-1</sup>·дм<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>).

Таблиця 7

| Ва-<br>р. | Реакція                                            | $T_1, K$ | $k_1$                | $T_2, K$ | $k_2$                | $T_3, K$ | $\tau$ | $C_0$ |
|-----------|----------------------------------------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|--------|-------|
| 1         | $H_2 + Br_2 \rightarrow 2 HBr$<br>$n = 2$          | 574      | 0,0856               | 497      | 0,00036              | 483      | 60     | 0,09  |
| 2         | $H_2 + Br_2 \rightarrow 2 HBr$<br>$n = 2$          | 550      | 0,0159               | 524      | 0,0026               | 568      | 10     | 0,1   |
| 3         | $H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$<br>$n = 2$            | 599      | 0,00146              | 672      | 0,0568               | 648      | 28     | 2,83  |
| 4         | $H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$<br>$n = 2$            | 683      | 0,0659               | 716      | 0,375                | 693      | 27     | 1,83  |
| 5         | $2 HI \rightarrow H_2 + I_2$<br>$n = 2$            | 456      | $9,42 \cdot 10^{-7}$ | 700      | 0,00310              | 923      | 17     | 2,38  |
| 6         | $2 HI \rightarrow H_2 + I_2$<br>$n = 2$            | 628      | $8,09 \cdot 10^{-5}$ | 780      | 0,1059               | 976      | 18     | 1,87  |
| 7         | $2 NO \rightarrow N_2 + O_2$<br>$n = 2$            | 1525     | 47059                | 1251     | 1073                 | 1423     | 45     | 2,83  |
| 8         | $2 NO_2 \rightarrow N_2 + 2 O_2$<br>$n = 2$        | 986      | 6,72                 | 1165     | 977,0                | 1058     | 65     | 1,75  |
| 9         | $N_2 O_5 \rightarrow N_2 O_4 + 0,5 O_2$<br>$n = 1$ | 298      | 0,00203              | 288      | $4,75 \cdot 10^{-4}$ | 338      | 32     | 0,93  |
| 10        | $PH_3 \rightarrow 0,5 P_2 + 1,5 H_2$<br>$n = 1$    | 953      | 0,0183               | 918      | 0,0038               | 988      | 80     | 0,87  |
| 11        | $SO_2 Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$<br>$n = 1$     | 552      | $6,09 \cdot 10^{-5}$ | 593      | $1,32 \cdot 10^{-3}$ | 688      | 35     | 2,5   |
| 12        | $CO + H_2 O \rightarrow CO_2 + H_2$<br>$n = 2$     | 288,2    | 0,00031              | 313      | 0,00815              | 303      | 89     | 3,85  |
| 13        | $COCl_2 \rightarrow CO + Cl_2$<br>$n = 1$          | 655      | $5,3 \cdot 10^{-3}$  | 745      | 0,676                | 698      | 104,5  | 0,8   |

|    |                                                                                                                                                                     |     |                      |     |                       |     |      |       |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----------------------|-----|-----------------------|-----|------|-------|
| 14 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{NaI}$<br>$n = 2$                                         | 273 | 0,0336               | 303 | 2,125                 | 288 | 10   | 0,87  |
| 15 | $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + \text{KCl}$<br>$n = 2$                            | 297 | 0,68                 | 316 | 5,23                  | 303 | 18   | 0,96  |
| 16 | $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOOH} + \text{HCl}$<br>$n = 2$                                                        | 353 | $2,22 \cdot 10^{-5}$ | 403 | 0,00237               | 423 | 26   | 0,50  |
| 17 | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$<br>$n = 2$                   | 282 | 2,307                | 318 | 21,65                 | 343 | 15   | 0,95  |
| 18 | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$<br>$n = 2$                               | 298 | $6,53 \cdot 10^{-4}$ | 308 | $1,663 \cdot 10^{-3}$ | 313 | 25   | 1,60  |
| 19 | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$<br>$n = 2$                               | 298 | 0,01609              | 308 | 0,03784               | 323 | 80   | 2,96  |
| 20 | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$<br>$n = 2$             | 273 | 0,002056             | 313 | 0,001094              | 298 | 67   | 3,55  |
| 21 | $2\text{CH}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$<br>$n = 2$                                                            | 323 | $5,5 \cdot 10^{-3}$  | 358 | 0,294                 | 338 | 5    | 0,5   |
| 22 | $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{NaI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Na}(\text{CH}_3)\text{SO}_4$<br>$n = 2$                                            | 273 | 0,029                | 298 | 1,04                  | 265 | 100  | 3,89  |
| 23 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HBr}$<br>$n = 2$ | 298 | 1,44                 | 338 | 2,01                  | 318 | 90   | 2,67  |
| 24 | $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$<br>$n = 1$         | 298 | 0,765                | 328 | 35,5                  | 313 | 15   | 1,85  |
| 25 | $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$<br>$n = 1$                                                                                     | 823 | $2,5 \cdot 10^7$     | 903 | $8,45 \cdot 10^8$     | 873 | 5    | 0,014 |
| 26 | $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$<br>$n = 1$                                                                                     | 298 | 0,0093               | 323 | 0,0806                | 303 | 60   | 0,80  |
| 27 | $\text{H}_2 + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$<br>$n = 1$                                                                                                   | 750 | 0,15                 | 800 | 0,35                  | 700 | 10   | 0,1   |
| 28 | $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{BrCH}_3$<br>$n = 2$                                                          | 298 | $3,1 \cdot 10^{-8}$  | 358 | $1,73 \cdot 10^{-5}$  | 323 | 3000 | 0,62  |
| 29 | $\text{NaBO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaH}_2\text{BO}_3 + 1/2 \text{O}_2$<br>$n = 1$                                                                | 303 | 0,0022               | 308 | 0,0041                | 313 | 100  | 0,1   |

### Пояснення до розв'язання задачі

До п.1: Енергію активації реакції знаходимо за рівнянням Арреніуса в інтегральному вигляді:

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

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

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

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

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

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  $\tau$ , обчислюємо за формулою відповідного порядку:

$$x = C_0(1 - e^{-k_3\tau}) - \text{до першого порядку, або: } x = \frac{ktC_0^2}{1 + ktC_0} - \text{до другого порядку.}$$

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

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

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

### Список рекомендованої літератури

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.: Высш. шк., 1988. - 496 с.
2. Физическая химия / И.Н. Годнев, К.С. Краснов, Н.К. Воробьев и др./ Под ред. К.С. Краснова. - М.: Высш. шк., 1982. - 687 с.
3. Лебідь В.І. Фізична хімія. - Харків: Фоліо, 2005. - 478 с.
4. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. - М.: Высш. шк., 1988. - 384 с.