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

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

ДО ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ

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.

Дніпро ДВНЗ УДХТУ 2020

Методичні вказівки до практичних занять 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. – 29 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 до практичних занять 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 різограф.
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

Методичні вказівки призначені для проведення практичних занять з дисципліни «Фізична хімія» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія». Розділ «Хімічна кінетика і каталіз». Методичні вказівки містять план практичних занять (відповідно до затвердженої робочої програми), а також перелік теоретичних питань, що пропонуються для розгляду на кожному практичному занятті, а також приклади розв’язання типових розрахункових задач. Наведений також список рекомендованої літератури.

ПЛАН ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ

№	**Зміст практичних занять**
ПЗ 1	Загальні поняття хімічної кінетики: швидкість, ЗДМ, константа швидкості, порядок реакції. Необоротні хімічні реакції. Визначення частинних та загальних порядків реакції. Розрахунки за кінетичними рівняннями необоротних реакцій.
ПЗ 2	Визначення впливу температури на швидкість хімічних реакцій. Залежність швидкості хімічної реакції від температури. Теорії кінетики. Дослідна та істинна енергія активації. Передекспоненційний множник. Стеричний фактор. Ентальпія та ентропія активації.
ПЗ 3	Визначення кінетичних параметрів складних хімічних реакцій. Кінетика ланцюгових реакцій. Фотохімічні та радіаційні реакції Метод Боденштейна. Кінетика реакцій у розчинах
ПЗ 4	Кінетика гетерогенних процесів. Особливості каталітичних реакцій. Гомогенний і гетерогенний каталіз. Енергетичні діаграми.

2. ЗАВДАННЯ ДО ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ

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 ($\boldsymbol{C_{вих}}$) у моль/м^3 для кожного вказаного у таблиці 2.1 моменту часу $\boldsymbol{\tau_i}$ і побудувати графік залежності $\boldsymbol{C_{вих} = f(\tau)}$*.
2. Обчислити значення $\boldsymbol{\ln C_{вих}}$ та $\boldsymbol{1/C_{вих}}$ для усіх моментів часу і побудувати графіки залежностей $\boldsymbol{\ln C_{вих} = f(\tau)}$ і $\boldsymbol{1/C_{вих} = f(\tau)}$. 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 $\boldsymbol{\tau_1}$.
7. Визначити час напівперетворення $\boldsymbol{\tau_{1/2}}$ для вихідної речовини (у хвилинах).

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

Таблиця.1

Вар.	Реакція А, Метод контролю за ходом реакції (z), температура (Т)	Час τ_i, хв	Значення z	τ_1, хв
1	$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ P – сумарний тиск T = 938	 0 0,5 1,0 2,0 4,0 5,0	$P\cdot10^{-3}$, Па 12,000 12,338 12,658 13,247 14,233 14,646	3,5

2	$2F_2O \rightarrow 2F_2 + O_2$ P – сумарний тиск T = 543	 0 20 40 100 200 300 400	$P\cdot10^{-3}$, Па 4,515 4,661 4,787 5,092 5,432 5,659 5,820	75
3	$2O_3 \rightarrow 3O_2$ P – сумарний тиск T = 353	 0 0,5 0,83 1,17 1,50 1,67 2,00	$P\cdot10^{-3}$, Па 17,609 20,628 22,041 23,109 23,917 24,242 24,772	1,33
4	C_2H_5Br(г)$\rightarrow$ C_2H_4(г) + HBr(г) P – сумарний тиск T = 693	 0 0,5 1 2 4 5	$P\cdot10^{-3}$, Па 5,752 6,179 6,566 7,258 8,366 8,806	3,5
5	$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ P – сумарний тиск T = 631	 0 1 2 2,5 3 4 5	$P\cdot10^{-3}$, Па 5,246 5,690 6,005 6,130 6,240 6,424 6,570	3,5
6	AsH_3 (г) $\rightarrow$ As(тв) + 3/2 H_2 P – сумарний тиск T = 589,2	 0 180 250 330 390 480	$P\cdot10^{-3}$, Па 977,4 1021 1048 1074 1090 1113	300

7	$HCNO$ (г)$\rightarrow H_2 + CO$ P – сумарний тиск T = 880	 0 20 40 100 200 300 400	$P \cdot 10^{-3}$, Па 49,438 70,235 78,779 88,246 92,921 94,921 95,708	250
8	CH_3OCH_3 (г)$\rightarrow CH_4 + H_2 + CO$ P – сумарний тиск T = 825	 0 1 2 2,5 3 5	$P \cdot 10^{-3}$, Па 53,503 77,325 96,634 104,357 111,162 131,053	4,5
9	$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ z – сумарний тиск, Вихідні концентрації реагентів однакові T = 300 K	 0 5 10 15 21	$P \cdot 10^{-5}$, Па 0,965 0,900 0,829 0,779 0,735	60

Завдання 2. 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). 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

Вар.	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	$0{,}28\cdot10^{-3}$ $0{,}558\cdot10^{-3}$ $1{,}17\cdot10^{-3}$ $2{,}22\cdot10^{-3}$ $3{,}03\cdot10^{-3}$
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	500 510 520 530 540 550	$5{,}175 \cdot 10^{-5}$ $1{,}238 \cdot 10^{-4}$ $2{,}345 \cdot 10^{-4}$ $6{,}455 \cdot 10^{-4}$ $1{,}404 \cdot 10^{-3}$ $2{,}994 \cdot 10^{-3}$
8	$CH_3CH{=}CHCH_3 + HBr \rightarrow$ $CH_3CH_2CHBrCH_3$ n = 2	300 310 320 330 340 350	$7{,}638 \cdot 10^{-7}$ $2{,}055 \cdot 10^{-6}$ $6{,}309 \cdot 10^{-6}$ $1{,}888 \cdot 10^{-5}$ $5{,}188 \cdot 10^{-5}$ $5{,}904 \cdot 10^{-4}$
9	$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$ n = 2	600 610 620 630 640 650 660	$7{,}413 \cdot 10^{-3}$ $1{,}343 \cdot 10^{-2}$ $2{,}380 \cdot 10^{-2}$ $4{,}149 \cdot 10^{-2}$ $7{,}145 \cdot 10^{-2}$ $7{,}586 \cdot 10^{-2}$ $1{,}995 \cdot 10^{-1}$
10	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ n = 2	500 510 520 530 540 550 560	$7{,}834 \cdot 10^{-4}$ $1{,}714 \cdot 10^{-3}$ $6{,}430 \cdot 10^{-3}$ $7{,}480 \cdot 10^{-3}$ $1{,}503 \cdot 10^{-2}$ $2{,}930 \cdot 10^{-2}$ $5{,}610 \cdot 10^{-2}$
11	$HI + CH_3I \rightarrow CH_4 + I_2$ n = 2	400 410 420 430 440 450 460	$9{,}954 \cdot 10^{-5}$ $2{,}780 \cdot 10^{-4}$ $7{,}396 \cdot 10^{-4}$ $1{,}884 \cdot 10^{-3}$ $4{,}592 \cdot 10^{-3}$ $5{,}370 \cdot 10^{-3}$ $2{,}427 \cdot 10^{-2}$
12	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$ n = 2	500 510 520 530 540 550 560	$2{,}938 \cdot 10^{-6}$ $7{,}096 \cdot 10^{-6}$ $1{,}652 \cdot 10^{-5}$ $3{,}732 \cdot 10^{-5}$ $8{,}185 \cdot 10^{-5}$ $1{,}742 \cdot 10^{-4}$ $3{,}606 \cdot 10^{-4}$

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
18	$C_6H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ n = 1	823 843 863 883 903	$2{,}5 \cdot 10^{5}$ $8{,}2 \cdot 10^{5}$ $23{,}1 \cdot 10^{5}$ $57{,}6 \cdot 10^{5}$ $141{,}5 \cdot 10^{5}$

Пояснення до розв'язання задачі

До п.1: Обчислюємо $1/T$ та lnk до кожної даної температури і заносимо до таблиці 3. Обираємо масштаб і будуємо графік $lnk = f(T^{-1})$. (рис. 1).

Таблиця 3

№	***Т,К***	*k*	***1/T***	***lnk***

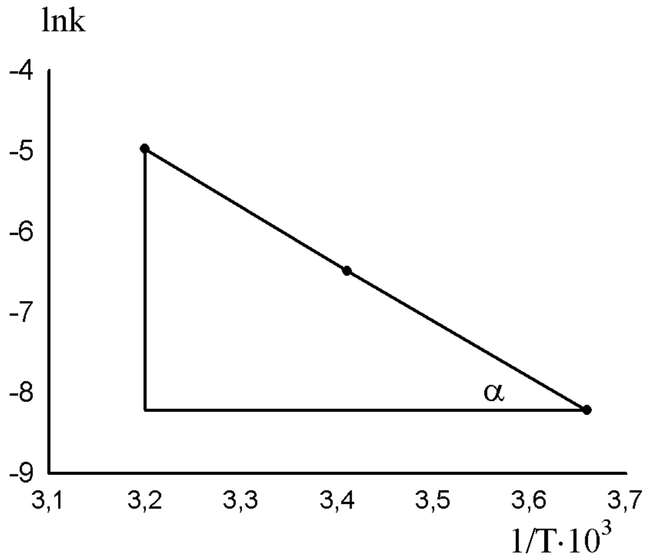

Рис. 1. Залежність *lnk* від *1/T*

До п.2: Рис. 1 $lnk = f(T^{-1})$ 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,

$$E_a = R \cdot tg\alpha \tag{1}$$

До п.3: Передекспоненційний множник знаходимо за рівняннями:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{2}$$

$$k_0 = k / e^{-\frac{E_a}{RT}} = k \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \tag{3}$$

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

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

$$\Delta H^{\neq} = E_a - (1-\Delta v^{\neq})RT \tag{4}$$

для реакцій в газоподібному стані, або:

$$\Delta H^{\neq} = E_a - RT \tag{5}$$

для реакцій у розчинах, а також мономолекулярних.

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

$$k = \chi \cdot \frac{k_Б \cdot T}{h} \left(\frac{P_0}{RT} \right)^{\Delta \nu^{\neq}} \cdot e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}} \tag{6}$$

Прологарифмуємо його:

$$\ln k = \ln \chi \cdot \frac{k_Б \cdot T}{h} \cdot \left(\frac{P_0}{RT} \right)^{\Delta \nu^{\neq}} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R} - \frac{\Delta H^{\neq}}{RT} \tag{7}$$

Із отриманого рівняння знайдемо $\boldsymbol{\Delta S^{\neq}}$.

Завдання 3. Кінетика та механізм складних реакцій. Метод стаціонарних концентрацій Боденштейна

Користуючись методом стаціонарних концентрацій Боденштейна, отримати для наведеного у таблиці 4 механізму реакції вираз для швидкості реакції за речовиною ***A***.

Таблиця 4

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

Пояснення до розв'язання задачі

$$Br_2 \xrightarrow{K_1} 2Br^\cdot$$

$$Br^\cdot + H_2 \xrightarrow{K_2} HBr + H^\cdot$$

$$H^\cdot + Br_2 \xrightarrow{K_3} HBr + Br^\cdot$$

$$HBr + H^\cdot \xrightarrow{K_4} Br^\cdot + H_2$$

$$2Br^\cdot \xrightarrow{K_5} Br_2$$

Зміна концентрації HBr може бути знайдена за рівнянням:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = K_2[Br^\cdot]\cdot[H_2] + K_3[H^\cdot]\cdot[Br_2] - K_4[HBr]\cdot[H^\cdot]$$

Згідно принципу стаціонарних концентрацій Боденштейна, зміни концентрації активних часток у часі не відбувається, тому:.

$$\frac{d[H^{\cdot}]}{dt} = K_2[Br^{\cdot}]\cdot[H_2] - K_3[H^{\cdot}]\cdot[Br_2] - K_4[HBr]\cdot[H^{\cdot}] = 0$$

$$\frac{d[Br^{\cdot}]}{dt} = 2K_1[Br_2] + K_4[HBr]\cdot[H^{\cdot}] - K_2[Br^{\cdot}]\cdot[H_2] + K_3[H^{\cdot}]\cdot[Br_2] - 2K_5[Br^{\cdot}]^2 = 0$$

Оскільки праві частини рівнянь однакові, прирівнюємо їх ліві частини:

$$K_2[Br^{\cdot}]\cdot[H_2] - K_3[H^{\cdot}]\cdot[Br_2] - K_4[HBr]\cdot[H^{\cdot}] + 2K_1[Br_2] + K_4[HBr]\cdot[H^{\cdot}] - $$
$$-K_2[Br^{\cdot}]\cdot[H_2] + K_3[H^{\cdot}]\cdot[Br_2] - 2K_5[Br^{\cdot}]^2 = 0$$

$$2K_1[Br_2] - 2K_5[Br^{\cdot}]^2 = 0 \Rightarrow [Br^{\cdot}] = \sqrt{\frac{K_1}{K_5}[Br_2]}$$

$$\frac{d[H^{\cdot}]}{dt} = K_2\sqrt{\frac{K_1}{K_5}[Br_2]}\cdot[H_2] - K_3[H^{\cdot}]\cdot[Br_2] - K_4[HBr]\cdot[H^{\cdot}] = 0$$

$$K_2\sqrt{\frac{K_1}{K_5}[Br_2]}\cdot[H_2] = [H^{\cdot}](K_3[Br_2] + K_4[HBr])$$

$$[H^{\cdot}] = \frac{K_2[H_2]\cdot\sqrt{\frac{K_1}{K_5}[Br_2]}}{K_3[Br_2] + K_4[HBr]}$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = K_2\sqrt{\frac{K_1}{K_5}[Br_2]}\cdot[H_2] + K_3\frac{K_2[H_2]\cdot\sqrt{\frac{K_1}{K_5}[Br_2]}}{K_3[Br_2] + K_4[HBr]}[Br_2] - K_4\frac{K_2[H_2]\cdot\sqrt{\frac{K_1}{K_5}[Br_2]}}{K_3[Br_2] + K_4[HBr]} =$$

$$= K_2[H_2]\cdot\sqrt{\frac{K_1}{K_5}[Br_2]} + \frac{K_3K_2[H_2]\cdot\sqrt{\frac{K_1}{K_5}[Br_2]} - K_4[HBr]\cdot K_2[H_2]\cdot\sqrt{\frac{K_1}{K_5}[Br_2]}}{K_3[Br_2] + K_4[HBr]} =$$

$$= \frac{K_2[H_2]\cdot\sqrt{\frac{K_1}{K_5}[Br_2]}\cdot(K_3[Br_2] + K_4[HBr]) + K_3K_2[H_2]\cdot\sqrt{\frac{K_1}{K_5}[Br_2]} - K_4[HBr]\cdot K_2[H_2]\cdot\sqrt{\frac{K_1}{K_5}[Br_2]}}{K_3[Br_2] + K_4[HBr]}$$
$$=$$

$$= \frac{K_2K_3[H_2][Br_2]\cdot\sqrt{\frac{K_1}{K_5}[Br_2]} + K_3K_2[H_2][Br_2]\cdot\sqrt{\frac{K_1}{K_5}[Br_2]}}{K_3[Br_2] + K_4[HBr]} = \frac{2K_2K_3[H_2][Br_2]\cdot\sqrt{\frac{K_1}{K_5}[Br_2]}}{K_3[Br_2] + K_4[HBr]} =$$

$$= \frac{2K_2K_3\left(\frac{K_1}{K_5}\right)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{K_4[HBr]}{K_3[Br_2]}} = \frac{K\cdot[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + const\cdot\frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Завдання 4. Кінетика гетерогенних процесів

Гранична розчинність речовини ***A*** у воді при температурі t_1,°C дорівнює $C_{нас}$ (табл. 5). 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 5

Ва-рі-ант	Речовина ***A***	t_1, °C	$C_{нас}$, 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

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:

$$k_{розч}=\frac{1}{t_1-t_0}\ln\frac{C_s-C_0}{C_s-C_1} \qquad (8)$$

Концентрації насиченого розчину C_s і розчину у час τ_1 C_1 знайдемо за формулами (моль/дм^3):

$$C_s=\frac{C_{нас}\cdot10}{M}, \qquad (9)$$

$$C_1=\frac{n_1}{V} \qquad (10)$$

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 (8).

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

$$k_{розч}=\frac{D\,S}{V\,\delta}, \qquad (11)$$

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

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

$$\frac{dn_\tau}{dt} = \frac{D}{V}\frac{S}{\delta}(c_s - c_\tau) \qquad (12)$$

або

$$w_2 = k_{розч}(c_s - c_2) \qquad (13)$$

До п.5: Графік залежності концентрації речовини ***A*** у розчині від часу, що пройшов від початку розчинення, (рис. 2) будуємо за результатами обчислень концентрації для декількох моментів часу (8), занесених в таблицю 7:

Таблиця 7.

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

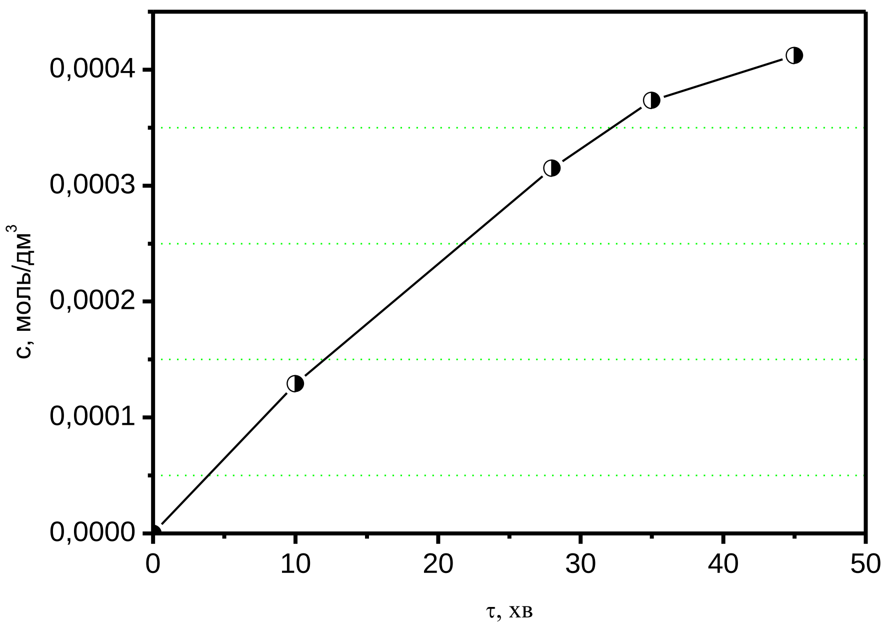

Рис. 2. Залежність концентрації речовини ***A*** у розчині від часу, що пройшов від початку розчинення

Завдання 5. Особливості кінетики каталітичних реакцій

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

5.1. 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: $k = 0{,}0096 + 0{,}258[H_3O^+] + 9750\,[OH^-]$, $с^{-1}$.На скільки зміниться енергія активації при введенні каталізатора при 300 К, якщо величина передекспоненційного множника не змінюється?

5.2. 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 $k_H{}^+$.

5.3. 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.

5.4. 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?

5.5. 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?

5.6. 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^+}.

5.7. 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:

$k_{кат} = 0{,}96\cdot10^{-8} + 0{,}00645[H_3O^+] + 6{,}5\,[OH^-]$, хв$^{-1}$. Обчисліть швидкість реакції гідролізу (моль/л·хв) при 25°С у розчині з концентрацією етилацетату 0,1моль/л і концентрацією HCl $5\cdot10^{-5}$ моль/л.

5.8. Константи швидкості каталітичної реакції декарбоксилювання шавлієво-оцтової кислоти при 298К у присутності іонів ***Cu^{2+}*** з концентрацією 0,001 моль/л складає 0,143 хв$^{-1}$, а у присутності іонів ***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.

5.9. 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

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

з наступним приєднанням йоду і відчепленням молекули йодиду водню:

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

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 ***k***, наведені у таблиці, обчисліть усереднені коефіцієнти у рівнянні Бренстеда і каталітичні константи всіх кислот. ***K_a*** – константа дисоціації кислоти.

Каталізатор	K_a	$k \cdot 10^6$, л/(моль·с)	Каталізатор	K_a	$k \cdot 10^6$, л/(моль·с)
Діхлороцтова кислота	$5{,}7 \cdot 10^{-2}$	220	α-хлорпропанова кислота	$1{,}01 \cdot 10^{-4}$	5,9
α,β-дібромпропанова кислота	$6{,}7 \cdot 10^{-3}$	63	Оцтова кислота	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$	2,4
Монохлороцтова кислота	$1{,}41 \cdot 10^{-3}$	34	Пропанова кислота	$1{,}34 \cdot 10^{-5}$	1,7
Гліколева кислота	$1{,}54 \cdot 10^{-4}$	8,4	Триметилоцтова кислота	$9{,}1 \cdot 10^{-3}$	1,9

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

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

5.11. 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°C. Запропонуйте механізм каталізу йодистим калієм.

5.12. Енергія активації реакції розкладу пероксиду водню у водному розчині дорівнює 75,4 кДж/проб. Константа швидкості при 293K дорівнює $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ 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.

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 $A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{cases}$, якщо $k_1 > k_2$.

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

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

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

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 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. Гомогенний каталіз

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

3.8.2. Які основні уявлення використовують для пояснення дії каталізатора?

3.8.3. Що таке каталізатор та інгібітор хімічної реакції?

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

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

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

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

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

3.8.8. Що розуміють під каталітичною активністю та селективністю каталізатора?

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

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

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

3.8.12. 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^-.

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

3.9. Гетерогенний каталіз

3.9.1. Назвіть стадії гетерогенно-каталітичних процесів.

3.9.2. Запишіть та прокоментуйте рівняння для закону діючих поверхонь.

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

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

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

3.9.6. 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.