

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до практичних занять та завдання для самостійної роботи
з дисципліни "Фізична хімія" (розділ "Хімічна кінетика")
для студентів усіх спеціальностей

Затверджено
на засіданні Вченої ради академії
Протокол № 1 від 29.02.2000

Дніпропетровськ НМетАУ 2000

УДК 541.1(07)

Методичні вказівки до практичних занять та завдання для самостійної роботи з дисципліни "Фізична хімія" (розділ "Хімічна кінетика") для студентів усіх спеціальностей / Укл.: О.М.Арішкевич, В.С.Баркалов, С.М.Масленко та ін. - Дніпропетровськ: НМетАУ, 2000 - 40 с.

Викладені основні поняття та закони хімічної кінетики, приведені формули для розрахунків кінетичних характеристик (швидкості та константи швидкості реакцій, температури, концентрації реагуючих речовин тощо), надані розв'язання типових задач, завдання для практичних занять та індивідуальної самостійної роботи, довідкові дані.

Призначені для студентів усіх спеціальностей.

Укладачі: О.М.Арішкевич, д-р хім.наук, проф.
В.С.Баркалов, канд.хім.наук, доц.
С.М.Масленко, канд.техн.наук, доц.
Г.І.Шевченко, канд.техн.наук, доц.

Відповідальний за випуск О.М.Арішкевич, д-р хім.наук, проф.

Рецензент А.М.Грещик, канд.хім.наук, доц. (НМетАУ)

Редактор О.І.Лук'янець

Підписано до друку 10.10.2000. Формат 60x84 1/16. Папір друк.
Друк плоский. Облік.-вид.арк.2.35. Умов.друк.арк.2.32.
Тираж 100 пр. Замовлення № 443.

Національна металургійна академія України
49635, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 4

49050, Дніпропетровськ, вул. Казакова, 4-б,
друкарня ДНУ

ВСТУП

При дослідженні хімічних реакцій, що протікають у металургійних процесах, застосовують як методи хімічної термодинаміки, так і методи хімічної кінетики. Хімічна термодинаміка дозволяє передбачити напрям та глибину протікання реакції. Але для практики необхідно знати не тільки можливість здійснення даної реакції, але й її швидкість. Відповідь на це питання дає хімічна кінетика - вчення про хімічний процес, його механізм та закономірності протікання протягом часу.

Хімічна кінетика дозволяє визначити швидкість хімічних процесів, дати оцінку впливу різних чинників (природи реагуючих речовин, їх концентрації, температури, каталізатора тощо) на швидкість, накреслити шляхи інтенсифікації металургійних процесів.

Методичні вказівки призначені для допомоги студентам в організації та проведенні самостійної роботи з дисципліни "Фізична хімія" (розділ "Хімічна кінетика"). Вони можуть бути використані також при проведенні практичних занять.

Вказівки вміщують два розділи, що описують кінетику гомогенних та кінетику складних реакцій. На початку кожного розділу викладені основні визначення, закони, формули і рівняння, що потрібні для обчислення кінетичних характеристик різнобічних процесів. Наведені приклади розв'язання найтипівіших задач, запропоновані завдання для практичних занять і самостійної роботи. Останні можуть бути використані для складання домашніх завдань та контрольних робіт.

При виконанні індивідуальних завдань добре вивчіть теоретичний матеріал, а вже потім виконуйте необхідні розрахунки. Після виконання завдання зробіть конкретні висновки, визначте оптимальні умови ведення процесу, шляхи його інтенсифікації.

Виконане індивідуальне завдання повинно бути захищеним.

1. КІНЕТИКА ГОМОГЕННИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

1.1. Швидкість хімічної реакції. Кінетична класифікація та кінетичні рівняння реакцій

1.1.1. Основні теоретичні положення

Швидкістю хімічної реакції називають зміну концентрації будь-якого з реагентів за одиницю часу.

Поступова зміна концентрації реагуючої речовини за одиницю часу зменшується, а отже, зменшується весь час і швидкість реакції від певної величини до нуля.

Середня швидкість хімічної реакції за певний проміжок часу t_1-t_2 дорівнює

$$\bar{V} = \pm \frac{1}{n} \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{1}{n} \frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (1.1)$$

де C_1 - концентрація реагуючої речовини до моменту часу t_1 ; C_2 - концентрація цієї самої речовини до моменту часу t_2 ; ΔC - зміна концентрації реагуючої речовини за проміжок часу Δt ; n - стехіометричний коефіцієнт в рівнянні реакції перед речовиною, по котрій визначається швидкість реакції.

Дійсну швидкість реакції в певний момент часу можна визначити за формулою

$$V = \pm \frac{1}{n} \frac{dc}{dt}, \quad (1.2)$$

де dc - нескінченно мала зміна концентрації реагуючої речовини за нескінченно малий проміжок часу dt .

Швидкість реакції завжди вважається додатною величиною. У тому випадку, коли швидкість реакції визначають через зміну концентрації початкової речовини за одиницю часу ($C_2 - C_1 < 0$), праву частину рівнянь (1.1) і (1.2) треба брати із знаком мінус, а у випадку, коли швидкість реакції визначають через зміну концентрації кінцевої речовини, праву частину цих рівнянь слід брати із знаком плюс.

Швидкість гомогенної реакції залежить від природи і концентрації реагуючих речовин, температури і природи каталізатора.

Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин визначається законом діючих мас: при сталій температурі швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин в ступенях, рівних їх стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні реакції.

Для реакції $aA + bB = dD + fF$, (1.3)

що йде в одну стадію (для елементарної реакції), швидкість згідно з законом діючих мас дорівнює

$$V = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (1.4)$$

де C_A і C_B - концентрація речовин A і B в певний момент часу, кмоль/м³; a і b - стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції; K - константа швидкості реакції.

Константа швидкості реакції залежить від природи реагуючих речовин і температури і чисельно дорівнює швидкості реакції за умов, що концентрації реагентів, або добуток їх концентрацій ($C_A^a \cdot C_B^b$), дорівнюють одиниці. При сталій температурі константа швидкості реакції - стала величина і може характеризувати реакцію, в той час як швидкість реакції у проміжок часу змінюється і для характеристики реакції не придатна.

У загальному випадку швидкість реакції (1.3) становить

$$V = K \cdot C_A^m \cdot C_B^n, \quad (1.5)$$

тобто показники ступенів при концентраціях не дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам внаслідок того, що реакції з числом реагуючих часток більше трьох протікають через ряд послідовних стадій. В цьому випадку швидкість реакції визначається найповільнішою стадією.

Розрізняють порядок та молекулярність реакції. Молекулярність реакції визначається числом молекул (часток), що приймають участь у кожному елементарному акті реакції. Як правило, молекулярність розуміють як число часток, що взаємодіють у лімітуючій стадії, тобто у стадії, що визначає загальну швидкість реакції. За цією ознакою реакції поділяють на одно-дво- і тримолекулярні. Імовірність одночасного зіткнення більше двох молекул реагуючих речовин мізерно мала, тому тримолекулярні реакції бувають рідко. Реакції вищої молекулярності практично не спостерігається. Більшість реакцій - це складні реакції, що складаються з одно- або двомолекулярних реакцій, які протікають між собою паралельно або послідовно.

Порядок реакції визначається сумою показників ступенів при концентраціях у рівнянні закону діючих мас (1.4). За цією ознакою реакції поділяють на реакції першого, другого та третього порядків. Для реакції (1.3) порядок реакції дорівнює $(a+n)$.

Для простих (елементарних) гомогенних реакцій, які протікають у відповідності з законом діючих мас, молекулярність і порядок реакцій співпадають. Але якщо одна з реагуючих речовин (наприклад B) знаходиться у великому надлишку, то її концентрація з часом майже не змінюється і у рівнянні (1.4) можна прийняти $C_B = \text{const}$. У цьому разі швидкість реакції практично залежить лише від концентрації речовини A

$$V = K' C_A^a, \quad (1.6)$$

порядок реакції буде $n=a$, а молекулярність дорівнює $(a+b)$.

Не співпадають порядок і молекулярність також для гетерогенних, каталітичних та інших складних реакцій.

Порядок реакції може бути цілим, дробовим та нульовим. Реакції порядку вище третього практично не зустрічаються.

Порядок реакції можна визначити методом обчислення константи швидкості реакції. У цьому методі в відповідні рівняння константи швидкості (першого, другого, третього порядку) підставляють досвідні дані для різних

концентрації реагуючих речовин. Реакцію вважають реакцією того порядку, для якого одержані практично однакові значення константи швидкості.

Порядок реакції можна також визначити методом розрахунку періоду піврозпаду (інтегральний метод Оствальда - Нойеса) за формулою

$$n = \frac{\lg t_{1/2,1} - \lg t_{1/2,2}}{\lg C_{0,2} - \lg C_{0,1}} + 1, \quad (1.7)$$

де $t_{1/2,1}$ і $t_{1/2,2}$ - періоди піврозпаду при початковій концентрації реагуючих речовин $C_{0,1}$ і $C_{0,2}$ ($C_{0,A}$ і $C_{0,B}$).

Диференціальний метод Вант-Гоффа дозволяє визначити не тільки цілі, але й дробові порядки. За цим методом

$$n = \frac{\lg V_1 - \lg V_2}{\lg C_1 - \lg C_2}, \quad (1.8)$$

де V_1 і V_2 - швидкість реакції при концентраціях початкової речовини C_1 і C_2 .

Застосовуючи закон діючих мас для реакцій різних порядків, виводять кінетичні рівняння, які дозволяють визначити: константу швидкості реакції, концентрацію речовин в певний час; час, необхідний для протікання реакції на певну глибину.

Для реакцій нульового порядку

$$V = -\frac{dc}{dt} = K, \quad (1.9)$$

звідки

$$C - C_0 = -Kt \text{ і } C = C_0 - Kt, \quad (1.10)$$

де C_0 - початкова концентрація речовини, моль/м³; C - концентрація на момент часу t , моль/м³.

Час, необхідний для зменшення концентрації вихідних речовин в два рази, називається часом (періодом) піврозпаду. Якщо $C = 1/2C_0$, то отримуємо

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2K}. \quad (1.11)$$

Таким чином, для реакцій нульового порядку концентрація лінійно зменшується з часом, період піврозпаду пропорційний початковій концентрації речовини, а константа швидкості може бути визначена за формулою

$$K = \frac{C_0 - C}{t}. \quad (1.12)$$

Для реакцій першого порядку

$$V = -\frac{dc}{dt} = KC. \quad (1.13)$$

Після інтегрування дістанемо рівняння, що визначає залежність концентрації реагуючої речовини від часу

$$C = C_0 e^{-Kt}; \quad (\ln C = \ln C_0 - Kt), \quad (1.14)$$

розв'язавши котре, отримаємо

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_x} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{C_0}{C_0 - C_x}, \quad (1.15)$$

де C_x - зменшення концентрації реагуючої речовини до моменту часу t , моль/м³.

Таким чином, для реакцій першого порядку залежність концентрації від часу лінійна. Константа швидкості реакції має розмірність (одиниця часу)⁻¹: с⁻¹, хв⁻¹ і не залежить від способу вираження концентрації. Період піврозпаду не залежить від початкової концентрації речовини

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0,693}{K}. \quad (1.16)$$

Для реакцій другого порядку кінетичне рівняння залежить від співвідношення концентрацій реагуючих речовин А і В. У випадку, коли $C_{0,A} = C_{0,B}$,

$$V = -\frac{dc}{dt} = KC_A \cdot C_B = KC^2, \quad (1.17)$$

і після інтегрування дістанемо

$$K = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{C_0 - C}{t \cdot C_0 \cdot C} = \frac{C_x}{t \cdot C_0 (C_0 - C_x)}. \quad (1.18)$$

У випадку, коли початкові концентрації реагуючих речовин не рівні ($C_{0,A} \neq C_{0,B}$), кінетичне рівняння має вигляд

$$K = \frac{2,303}{t(C_{0,A} - C_{0,B})} \lg \frac{(C_{0,A} - C_x)C_{0,B}}{(C_{0,B} - C_x)C_{0,A}}. \quad (1.19)$$

Таким чином, для реакції другого порядку характерна лінійна залежність оборотної концентрації від часу. Розмірність константи швидкості реакції - моль⁻¹·м³·с⁻¹ або моль⁻¹·м³·хв⁻¹. Період піврозпаду реакції другого порядку залежить від початкової концентрації речовин

$$t_{1/2} = \frac{1}{KC_0}. \quad (1.20)$$

Для реакцій третього порядку $A+B+D = \text{продукти}$ при умові, що $C_{0,A} = C_{0,B} = C_{0,D}$

$$V = -\frac{dc}{dt} = KC^3, \quad (1.21)$$

$$K = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(C_0 - C_x)^2} - \frac{1}{C_0^2} \right]. \quad (1.22)$$

Період піврозпаду реакцій третього порядку дорівнює

$$t_{1/2} = \frac{3}{2KC_0^2}. \quad (1.23)$$

Константа швидкості реакцій третього порядку має розмірність (час)⁻¹·(концентрація)⁻², наприклад (м³)²·моль⁻²·с⁻¹.

1.1.2 Розв'язання типових задач

Задача 1. Визначте порядок реакції при 298 К, якщо при початкових концентраціях речовини 0.05; 0.1 і 0.2 кмоль/м³ одержані наступні періоди піврозпаду: 83.3; 20.8 та 5.2 години.

Розв'язання. Відразу можна відмітити, що це реакція не першого порядку, бо період піврозпаду залежить від концентрації реагуючої речовини. Порядок реакції визначимо інтегральним методом Оствальда – Нойеса.

$$n = \frac{\lg t_{1/2,1} - \lg t_{1/2,2}}{\lg C_{0,2} - \lg C_{0,1}} + 1 = \frac{\lg 83.3 - \lg 20.8}{\lg 0.10 - \lg 0.05} + 1 = 3.$$

Визначимо порядок реакції також методом обчислення константи швидкості реакції. Для реакції другого порядку $K = \frac{1}{t_{1/2} \cdot C_0}$.

$$K_1 = \frac{1}{83.3 \cdot 0.05} = 0.24; \quad K_2 = \frac{1}{20.8 \cdot 0.10} = 0.48; \quad K_3 = \frac{1}{5.2 \cdot 0.20} = 0.96.$$

Для реакції третього порядку $K = \frac{3}{2 \cdot t_{1/2} \cdot C_0^2}$.

$$K_1 = \frac{3}{2 \cdot 83.3 \cdot (0.05)^2} = 7.20; \quad K_2 = \frac{3}{2 \cdot 20.8 \cdot (0.10)^2} = 7.21; \quad K_3 = \frac{3}{2 \cdot 5.2 \cdot (0.20)^2} = 7.21.$$

Оскільки маємо майже однакові значення константи швидкості у другому випадку, то можна вважати, що розглядувана реакція є реакцією третього порядку.

Задача 2. 2 кг цукру гідролізують у великому надлишку води на глюкозу і фруктозу за рівнянням



Константа швидкості реакції при 298К дорівнює $8.33 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$. Визначте порядок реакції та кількість цукру, що гідролізує за 4 години.

Розв'язання. Наведена реакція є реакцією першого порядку, бо її швидкість залежить лише від концентрації цукру: $V = K C_{\text{цукру}}$.

Для реакції першого порядку

$$K = \frac{2.3}{t} \lg \frac{C_0}{C_0 - C_x},$$

де K – константа швидкості реакції; t – час реакції; C_0 – початкова концентрація речовини; C_x – зміна концентрації речовини за час t .

Підставимо числові значення K , t , C_0 в це рівняння

$$8.33 \cdot 10^{-5} = \frac{2.3}{4 \cdot 60 \cdot 60} \lg \frac{2}{2 - C_x},$$

і розв'язавши рівняння відносно C_x , маємо $C_x = 1.4$ кг.

Задача 3. Константа швидкості реакції другого порядку $A+B=D+F$ при 298 К дорівнює $2.38 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{хв}$. Обчисліть час, необхідний для реагування 60% речовини А, якщо $C_{0,A} = C_{0,B} = 0.10 \text{ кмоль/м}^3$.

Розв'язання. Для реакції другого порядку за умов, що початкові концентрації реагуючих речовин однакові, кінетичне рівняння має вигляд (1.18)

$$K = \frac{C_x}{t C_0 (C_0 - C_x)},$$

де K – константа швидкості реакції; t – час реакції; C_0 – початкова концентрація реагуючих речовин; C_x – кількість речовини, що прореагувала за час t (60% від 0.10 кмоль/м^3 , або 0.06 кмоль/м^3).

Підставимо числові значення в рівняння і, розв'язавши його відносно t ,

$$\text{отримуємо} \quad t = \frac{C_x}{K \cdot C_0 (C_0 - C_x)} = \frac{0.06}{2.38 \cdot 0.10 (0.10 - 0.06)} \cong 6.3 \text{ хв}.$$

Задача 4. Константа швидкості реакції $A+B=D+F$ при 300 К дорівнює $0.052 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$. Обчисліть відсоток речовини А, що прореагує за 60с, якщо початкові концентрації речовин А і В становлять 0.10 та 0.09 кмоль/м³ відповідно.

Розв'язання. Для реакції другого порядку за умов, що початкові концентрації реагуючих речовин різні, кінетичне рівняння має вигляд (1.19):

$$K = \frac{2.303}{t (C_{0,A} - C_{0,B})} \lg \frac{(C_{0,A} - C_x) \cdot C_{0,B}}{(C_{0,B} - C_x) \cdot C_{0,A}},$$

де K – константа швидкості реакції; t – час реакції; $C_{0,A}$ і $C_{0,B}$ – початкові концентрації речовин А і В; C_x – кількість речовини А, що прореагувала за час t .

Підставимо в рівняння числові значення:

$$0.052 = \frac{2.303}{60(0.10 - 0.09)} \lg \frac{(0.10 - C_x) \cdot 0.09}{(0.09 - C_x) \cdot 0.10},$$

і, розв'язавши його відносно C_x отримуємо $C_x = 0.02 \text{ кмоль/м}^3$.

Таким чином, за 1 хв прореагує 0.02 кмоль/м^3 , або 20% речовини А.

Задача 5. Початкові концентрації речовин А і В в реакції другого порядку $A+B=D+F$ дорівнюють 0.20 кмоль/м^3 кожна. За 10 хв прореагувало 30% речовини А. Визначте початкову швидкість реакції, та швидкість за 10 хв від початку реакції.

Розв'язання. Швидкість реакції другого порядку у відповідності закону діючих мас дорівнює $V = K C_A C_B$,

де K – константа швидкості реакції; C_A і C_B – концентрації речовин А і В на певний час.

Константу швидкості реакції другого порядку за умов, що початкові концентрації реагуючих речовин однакові, визначимо з рівняння (1.18):

$$K = \frac{C_x}{t C_0 (C_0 - C_x)}$$

де C_0 – початкова концентрація реагуючих речовин; C_x – кількість речовини А, що прореагувала за час t (30%, або 0.06 кмоль/м^3).

Підставимо в рівняння числові значення і, розв'язавши його, отримуємо:

$$K = \frac{0.06}{10 \cdot 0.20(0.20 - 0.06)} = 0.214 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{хв.}$$

$$V_{\text{початкова}} = 0.214 \cdot 0.20^2 = 8.56 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{хв.}$$

$$V_{10\%} = 0.214 \cdot 0.14^2 = 4.19 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{хв.}$$

1.1.3 Задачі для практичних занять, самостійної роботи (домашніх завдань) та контрольних робіт

1. Взаємодіють еквівалентні кількості йоду та тіосульфату натрію. Проведені два досліди. У першому концентрація йоду за 20 хвилин зменшилась від 0.12 до 0.03 кмоль/м^3 , у другому – за 45 хвилин від 0.08 до 0.02 кмоль/м^3 . Визначте порядок реакції інтегральним методом Оствальда-Нойеса.

2. При окисленні етилового спирту бромом за 4 хвилини концентрація бромиду змінилася в одному досліді від 0.0814 до 0.0610 , а в другому – від 0.0424 до 0.0314 кмоль/м^3 . Визначте порядок реакції диференціальним методом Вант-Гоффа.

3. При проведенні реакції перетворення ціаніду амонію у сечовину отримані наступні періоди напівперетворення (піврозпаду): при початковій концентрації 0.20 кмоль/м^3 – 9.45 години; при 0.10 кмоль/м^3 – 19.00 годин; при 0.05 кмоль/м^3 – 37.97 години. Визначте порядок реакції методом обчислення констант швидкості реакції.

4. При окисленні бутилового спирту йодом концентрація спирту за 5 хвилин змінилася в одному досліді від 0.60 до 0.50 ; а в іншому – від 0.49 до 0.42 кмоль/м^3 . Визначте порядок реакції.

5. Взаємодіють еквівалентні кількості двох речовин. У першому досліді концентрація однієї речовини за 30 хвилин зменшилась від 0.210 до 0.105 кмоль/м^3 ; у другому – за 34 хвилини від 0.240 до 0.120 кмоль/м^3 . Визначте порядок реакції.

6. Період піврозпаду реакції першого порядку становить 10 хвилин. Визначте початкову швидкість реакції, якщо початкова концентрація реагуючої речовини дорівнює 0.20 кмоль/м^3 .

7. Період піврозпаду реакції другого порядку $A+B=D+F$ становить 5 хвилин. Визначте початкову швидкість реакції, якщо початкові концентрації реагуючих речовин однакові і дорівнюють 0.30 кмоль/м^3 .

8. Період піврозпаду реакції другого порядку $A+B=D+F$ становить 30 секунд. Визначте швидкість реакції після 30 секунд її течії, якщо початкові концентрації речовин А і В дорівнюють 0.50 кмоль/м^3 кожна.

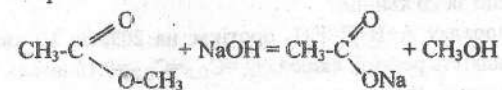
9. Період напівперетворення реакції $A+B+D=F+L$ дорівнює 2 хвилини. Визначте швидкість реакції за 2 хвилини від її початку, якщо $C_{0,A}=C_{0,B}=C_{0,D}=0.20 \text{ кмоль/м}^3$.

10. Константа швидкості реакції першого порядку при 300 К становить $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Обчисліть, скільки відсотків вихідної речовини буде розкладено за 30 хвилин і скільки часу знадобиться для розкладання 90% речовини.

11. Цукор гідролізує (реагує) у великому надлишку води. Константа швидкості реакції при 300 К дорівнює $1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Визначте порядок реакції та час, потрібний для гідролізу 50% цукру.

12. Перетворення пероксиду бензоїлу у діетиловий ефір (реакція першого порядку) при 350 К за 5 хвилин відбувається на 42%. Обчисліть константу швидкості реакції, початкову швидкість та час, потрібний для перетворення 70% пероксиду бензоїлу, якщо його початкова концентрація становить 0.10 кмоль/м^3 .

13. Константа швидкості реакції взаємодії метилового ефіру оцтової кислоти з їдким натрієм

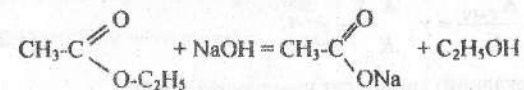


дорівнює при 300 К $0.05 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$. Визначте час, потрібний для омилення 60% ефіру, якщо початкові концентрації реагуючих речовин однакові і становлять 0.10 кмоль/м^3 .

14. В реакції з їдким натрієм за 3 хвилини взаємодіє 40% метилового ефіру оцтової кислоти. Обчисліть константу швидкості та початкову швидкість реакції, якщо початкові концентрації ефіру і їдкого натрію дорівнюють 0.20 кмоль/м^3 кожна.

15. В реакції другого порядку $A+B=D+F$ за 50 секунд реагує 30% речовини А. Визначте час, потрібний для реагування 60% речовини А, і швидкість реакції (у цей час), якщо початкові концентрації речовин А і В однакові і дорівнюють 0.15 кмоль/м^3 .

16. Для омилення 20% 1 м^3 етилового ефіру оцтової кислоти ($C = 0.1 \text{ кмоль/м}^3$) 1 м^3 їдкого натрію ($C = 0.1 \text{ кмоль/м}^3$) згідно з реакцією



потрібно 30 хвилин. Визначте початкову швидкість реакції та час, що потрібен для омилення 70% ефіру.

17. Реакція другого порядку $A+B=D+F$ при умові, що $C_{O,A} = C_{O,B} = 0.25$ кмоль/м³ протікає за 15 хвилин на 80%. Визначте швидкість реакції на цей час.

18. Метилловий ефір оцтової кислоти реагує з їдким натрієм. Константа швидкості реакції при 300 К дорівнює $3.12 \text{ м}^3/\text{кмоль}\cdot\text{хв}$. Визначте, скільки відсотків ефіру прореагує за 50 секунд, якщо $C_{O,\text{ефіру}} = 0.10$ кмоль/м³; $C_{O,\text{NaOH}} = 0.08$ кмоль/м³.

19. Реакція другого порядку $A+B=D+F$ протікає на 60% за 5 хвилин (по речовині А). Визначте початкову швидкість реакції, якщо $C_{O,A} = 0.20$ кмоль/м³; $C_{O,B} = 0.15$ кмоль/м³.

20. У реакції другого порядку $A+B=D+F$ 40% речовини А реагує за 10 хвилин. Визначте швидкість реакції на цей час, якщо $C_{O,A} = 0.20$ кмоль/м³; $C_{O,B} = 0.12$ кмоль/м³.

21. Константа швидкості реакції другого порядку $A+B=D+F$ при 298 К дорівнює $0.10 \text{ м}^3/\text{кмоль}\cdot\text{хв}$; $C_{O,A} = 0.15$ кмоль/м³; $C_{O,B} = 0.20$ кмоль/м³. Визначте час, потрібний, щоб прореагувало 40% речовини В.

22. Визначте початкову швидкість реакції $A+B=D+F$, якщо за 20 хвилин прореагувало 30% речовини В. $C_{O,A} = 0.10$ кмоль/м³; $C_{O,B} = 0.20$ кмоль/м³. Як зміниться швидкість реакції за 20 хвилин?

23. Реакція третього порядку $A+B+D=F+L$ протікає на 20% за 10 хвилин. Розрахуйте початкову швидкість реакції, якщо $C_{O,A} = C_{O,B} = C_{O,D} = 0.10$ кмоль/м³.

24. Концентрація речовини В при протіканні реакції третього порядку $2A+B=D+F$ зменшується на 20% за 5 хвилин. Визначте швидкість реакції на цей час, якщо $C_{O,A} = C_{O,B} = 0.20$ кмоль/м³.

25. Реакція третього порядку $A+B+D=F+L$ протікає за 20 хвилин на 80%. Визначте час, потрібний для протікання реакції на 30%, якщо $C_{O,A} = C_{O,B} = C_{O,D} = 0.5$ кмоль/м³.

1.2. Залежність швидкості реакції від температури. Енергія активації. Теорія активних зіткнень

1.2.1 Основні теоретичні положення

При підвищенні температури швидкість і константа швидкості реакції збільшуються.

Згідно з правилом Вант-Гоффа підвищення температури на 10 К збільшує швидкість реакції приблизно у 2-4 рази:

$$\frac{K_{T+10}}{K_T} = \gamma; \quad \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}, \quad (1.24)$$

де γ – температурний (декадний) коефіцієнт швидкості реакції.

Правило Вант-Гоффа діє при відносно низьких температурах. Більш точно і для різних температур залежність константи швидкості реакції від температури визначають за рівнянням Арреніуса, згідно з яким логарифм константи швидкості є лінійною функцією оберненого значення абсолютної

$$\text{температури} \quad K = B'e^{\frac{E}{RT}}, \quad \ln K = B - \frac{E}{RT}, \quad (1.25)$$

де B' – стала, що залежить від природи системи і не залежить від температури; E – енергія активації реакції, Дж/кмоль; R – універсальна стала (8.314 кДж/кмоль·К).

Зміна енергії реагуючих речовин у ході протікання реакції зображена на рис.1.1.

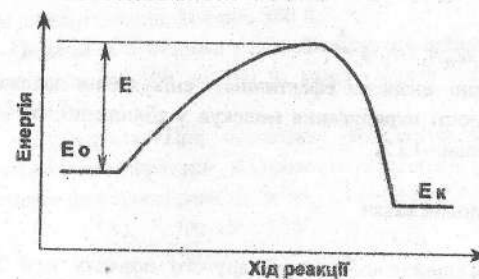


Рис.1.1. Зміна енергії у ході хімічної реакції:

E_0 – енергія початкових речовин;

E_k – енергія продуктів реакції;

E – енергія активації

У ході реакції потрібно подолати енергетичний бар'єр. Величина цього бар'єру визначається мінімальним надлишком енергії (порівняно з середньою величиною E_0), який потрібно надати вихідним речовинам для того, щоб при зіткненні їх молекул відбулася реакція. Ця величина (E) і є енергією активації.

Енергія активації залежить від природи реагуючих речовин і не залежить від їх концентрації та температури.

Якщо рівняння (1.25) взяти для двох температур T_1 та T_2 і математично обробити, дістанемо рівняння

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E}{2.303 \cdot R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1}, \quad (1.26)$$

яке дозволяє обчислити енергію активації

$$E = \frac{2.303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}$$

В акті хімічного перетворення беруть участь тільки активні молекули, які в момент зіткнення мають належний надлишок енергії (E). Число активних молекул дорівнює

$$N^* = N \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1.28)$$

де N – загальне число молекул у системі; N* – число активних молекул.

Імовірність співударянь двох активних молекул різних речовин протягом однієї секунди називається фактором співударянь і дорівнює

$$Z_0 = (r_1 + r_2)^2 \sqrt{\frac{8\pi RT(M_1 + M_2)}{M_1 \cdot M_2}}, \quad (1.29)$$

де r_1 і r_2 – радіуси молекул; M_1 і M_2 – їх молекулярні маси.

Загальне число актів хімічного перетворення в 1 м^3 за 1 с визначає питому швидкість хімічної реакції

$$V = p Z_0 N_1 \cdot N_2 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1.30)$$

де p – фактор імовірності, що визначає ефективність співударянь залежно від взаємної орієнтації і тривалості перебування молекул у зближенні; N_1 і N_2 – загальне число молекул речовин 1 і 2.

1.2.2. Розв'язання типових задач

Задача 1. Константа швидкості реакції другого порядку при 320 К становить $1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$. Обчисліть початкову швидкість реакції при 340 К, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3, а початкові концентрації реагуючих речовин однакові і становлять $0.1 \text{ кмоль}/\text{м}^3$.

Розв'язання: Початкова швидкість реакції другого порядку згідно з законом діючих мас (1.4) буде $V = K_{340} \cdot C_0^2$.

Константу швидкості реакції при 340 К (K_{340}) дістанемо з правила Вант-Гоффа (1.24):

$$\frac{K_{340}}{K_{320}} = 3^{\frac{340-320}{10}}; \quad \frac{K_{340}}{1 \cdot 10^{-4}} = 3^2 = 9; \quad K_{340} = 9 \cdot 10^{-4}.$$

Швидкість реакції

$$V = 9 \cdot 10^{-4} \cdot (0.1)^2 = 9 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль}/\text{м}^3 \cdot \text{с}.$$

Задача 2. Константи швидкості реакції другого порядку при 320 і 340 К становлять $1 \cdot 10^{-4}$ і $9 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$. Визначте енергію активації реакції.

Розв'язання: Енергію активації знайдемо з рівняння Арреніуса (1.27)

$$E = \frac{2.303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{2.303 \cdot 8.31 \cdot 10^3 \cdot 320 \cdot 340}{340 - 320} \lg \frac{9 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-4}} \approx 99.3 \text{ МДж}/\text{кмоль}.$$

Задача 3. Константа швидкості реакції другого порядку при 300 К дорівнює $5.0 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$, енергія активації $100 \text{ кДж}/\text{моль}$. Визначте початкову

швидкість реакції при 300 і 400 К, якщо початкові концентрації реагуючих речовин дорівнюють $0.20 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ кожна.

Розв'язання: Швидкість реакції другого порядку при 300 К знайдемо з рівнянням (1.4)

$$V_{300} = K_{300} C_0^2 = 5 \cdot (0.2)^2 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ кмоль}/\text{м}^3 \cdot \text{с}.$$

Швидкість реакції при 400 К буде $V_{400} = K_{400} C_0^2$.

Константу швидкості реакції при 400 К (K_{400}) обчислимо з рівняння Арреніуса

$$(1.26) \quad \lg \frac{K_{400}}{K_{300}} = \frac{100 \cdot 10^3}{2.303 \cdot 8.31} \cdot \frac{(400 - 300)}{400 \cdot 300}.$$

Розв'язавши рівняння відносно K_{400} , отримаємо $K_{400} = 1.12 \cdot 10^5 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$. Швидкість реакції при 400 К дорівнює

$$V_{400} = 1.12 \cdot 10^5 \cdot (0.2)^2 = 4.48 \cdot 10^3 \text{ кмоль}/\text{м}^3 \cdot \text{с},$$

тобто значно більша, ніж при 300 К.

Задача 4. У скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури від 300 до 400 К, якщо енергія активації реакції дорівнює $100 \text{ кДж}/\text{моль}$?

Розв'язання: При однакових концентраціях швидкість реакції при підвищенні температури збільшиться у стільки разів, у скільки збільшиться константа швидкості реакції. Згідно з рівнянням Арреніуса (1.26)

$$\lg \frac{K_{400}}{K_{300}} = \frac{100 \cdot 10^3}{2.303 \cdot 8.31} \cdot \frac{(400 - 300)}{400 \cdot 300} = 4.35; \quad \frac{K_{400}}{K_{300}} = 2.24 \cdot 10^4.$$

Отже, при підвищенні температури від 300 до 400 К швидкість реакції зросте у $2.24 \cdot 10^4$ разів.

Задача 5. У скільки разів збільшиться відносне число активних молекул при підвищенні температури від 300 до 400 К, якщо енергія активації реакції становить $100 \text{ кДж}/\text{моль}$?

Розв'язання: Відносне число активних молекул при 300 К можна знайти з рівняння (1.28)

$$\lg \frac{N^*_{300}}{N} = -\frac{E}{2.303 \cdot R \cdot T} = -\frac{100 \cdot 10^3}{2.303 \cdot 8.31 \cdot 300} = -17.41 = \bar{1}8.59, \quad \text{або} \quad \frac{N^*_{300}}{N} = 3.89 \cdot 10^{-18}.$$

Відносне число активних молекул при 400 К:

$$\lg \frac{N^*_{400}}{N} = -\frac{100 \cdot 10^3}{2.303 \cdot 8.31 \cdot 400} = -13.06 = \bar{1}4.94, \quad \text{або} \quad \frac{N^*_{400}}{N} = 8.71 \cdot 10^{-14}.$$

Таким чином, при підвищенні температури від 300 до 400 К відносне число активних молекул збільшиться в

$$\frac{N^*_{400}}{N^*_{300}} = \frac{8.71 \cdot 10^{-14}}{3.89 \cdot 10^{-18}} = 2.24 \cdot 10^4 \text{ рази}.$$

1.2.3 Задачі для практичних занять, самостійної роботи
(домашніх завдань) та контрольних робіт

1. Константа швидкості реакції $C+O_2=CO_2$ при зростанні температури від 566 до 656 К змінюється від 0.073 до 6.810 $хв^{-1}$. Визначте температурний коефіцієнт швидкості реакції.

2. У скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури від 293 до 373 К, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2?

3. При 298К реакція між розчинами етилацетату і їдкою натрію (концентрації однакові і дорівнюють 0.1 $кмоль/м^3$) протікає на 50% за 15 хвилин. Визначте, за який час відбудеться омилення половини ефіру при 318 К, якщо всі інші умови не змінюються. Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2.

4. При якій температурі слід проводити реакцію, щоб її швидкість при 353 К зменшилась в 10 разів? Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2.

5. У скільки разів збільшиться швидкість розчинення заліза в 10%-й соляній кислоті при підвищенні температури від 293 до 323 К, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції розчинення дорівнює 2.5?

6. Період піврозпаду речовини в реакції першого порядку при 350К дорівнює 100 хвилин, а при 380 К - 20 хвилин. Визначте температурний коефіцієнт швидкості цієї реакції.

7. Енергія активації реакції дорівнює 100 кДж/моль. На скільки потрібно підвищити температуру системи, щоб швидкість реакції зросла у 1000 разів? Початкова температура 298 К.

8. У скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури від 300 до 400 К, якщо енергія активації реакції становить 80 кДж/моль?

9. При зростанні температури від 300 до 400 К швидкість реакції збільшилась у 200 разів. Знайдіть енергію активації реакції і температуру, до якої потрібно нагріти реакційну суміш, щоб швидкість реакції зросла у 300 разів.

10. Константи швидкості реакції другого порядку при 328 і 298 К відповідно дорівнюють $1 \cdot 10^{-2}$ і $1 \cdot 10^{-3} кмоль^{-1} \cdot м^3 \cdot хв^{-1}$. Визначте швидкість в початковий момент реакції при 350К, якщо початкові концентрації обох речовин однакові і дорівнюють 0.15 $кмоль/м^3$.

11. Константи швидкості омилення етилацетату лугом при 289 і 318 К відповідно дорівнюють 2.5 і 5.4 $кмоль^{-1} \cdot м^3 \cdot хв^{-1}$. При якій температурі константа швидкості цієї реакції дорівнюватиме 10.2 $кмоль^{-1} \cdot м^3 \cdot хв^{-1}$?

12. Обчисліть початкову швидкість реакції $CO+H_2O=CO_2+H_2$ при 350 К, якщо константа швидкості реакції при 310 К дорівнює $8 \cdot 10^{-3} кмоль^{-1} \cdot м^3 \cdot хв^{-1}$ і

початкові концентрації реагуючих речовин CO і H_2O відповідно дорівнюють 0.1 і 0.2 $кмоль/м^3$.

13. Константа швидкості реакції другого порядку при 400 К дорівнює 5 $м^3/кмоль \cdot с$, енергія активації 50 кДж/моль. Визначте початкову швидкість реакції при 300 К, якщо початкові концентрації реагуючих речовин однакові і дорівнюють 0.2 $кмоль/м^3$ кожна.

14. Константа швидкості реакції другого порядку при 500 К дорівнює 8 $м^3/кмоль \cdot с$, енергія активації 100 кДж/моль. Обчисліть швидкість реакції при 400 К у час, коли прореагувало 40% кожної речовини. Початкові концентрації реагуючих речовин становлять 0.1 $кмоль/м^3$ кожна.

15. У скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури на 100 К? Початкова температура становить 300 К, енергія активації реакції дорівнює 80 кДж/моль.

16. Швидкість реакції при підвищенні температури на 50 К зростає у 1000 разів. Обчисліть енергію активації реакції, якщо початкова температура становить 300 К.

17. На скільки градусів треба змінити температуру реакції, щоб швидкість реакції зросла у 100 разів, якщо початкова температура становить 298 К і енергія активації реакції дорівнює 120 кДж/моль?

18. Для реакції першого порядку константи швидкості реакції становлять при 500 і 600 К відповідно 0.05 і 2.00 $хв^{-1}$. Визначте початкову швидкість реакції при 550 К, якщо початкова концентрація реагуючої речовини становить 0.15 $кмоль/м^3$.

19. Для реакції першого порядку константа швидкості реакції при $C_0=0.20 кмоль/м^3$ дорівнює при 500 К 0.05 $хв^{-1}$. Визначте початкову швидкість реакції при 550 К, якщо енергія активації становить 90 кДж/моль.

20. Константа швидкості реакції третього порядку $A+B+D=$ продукти при 298 К дорівнює 3.2 $(м^3)^2/кмоль^2 \cdot хв$, енергія активації 100 кДж/моль. Знайдіть швидкість реакції при 350 К у час, коли прореагувало 30% речовини А. Початкові концентрації реагуючих речовин однакові і дорівнюють 0.20 $кмоль/м^3$ кожна.

21. Константа швидкості гомогенної реакції $2A+B=D+F$ при 300 К становить 5.0 $(м^3)^2/кмоль^2 \cdot хв$, а при 350 К – 27.0 $(м^3)^2/кмоль^2 \cdot хв$. Визначте швидкість реакції при 320 К у час, коли прореагувало 40% речовини А. Початкові концентрації речовин А і В становлять відповідно 0.20 і 0.15 $кмоль/м^3$.

22. Константа швидкості гомогенної реакції $A+2B=D+F$ при 298 К становить 2.0 $(м^3)^2/кмоль^2 \cdot хв$, енергія активації реакції дорівнює 120 кДж/моль. Визначте швидкість реакції у час, коли прореагувало 20% речовини А, якщо $C_{0,A}=C_{0,B}=0.20 кмоль/м^3$.

23. При температурі 400 К відносне число активних молекул у системі становить $1 \cdot 10^{-11}$. Обчисліть енергію активації реакції.

24. Енергія активації реакції $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ дорівнює $3.5 \cdot 10^8$ Дж/кмоль. Визначте, у скільки разів збільшиться відносне число активних молекул метану при підвищенні температури від 1000 до 1200 К.

25. Визначте число активних молекул в реакції $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$, якщо $C_{\text{O,HI}} = 0.2$ кмоль/м³; $E = 180$ кДж/моль; $T = 1000$ К. Як зміниться їх кількість, якщо температуру зменшити до 600 К?

2. КІНЕТИКА СКЛАДНИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

2.1 Основні теоретичні положення

До складних реакцій відносяться реакції такого типу, які не підкоряються будь-якому одному кінетичному рівнянню: це оборотні, послідовні, паралельні, гетерогенні, каталітичні та інші реакції.

В основі теорії складних реакцій лежать три принципи:

- принцип незалежності хімічних реакцій

Кожна з реакцій складного хімічного процесу протікає незалежно одна від одної і до неї можна застосувати закон діючих мас.

- принцип лімітуючої стадії

Загальна швидкість складного хімічного процесу, який складається з декількох послідовних стадій, визначається швидкістю найбільш повільної стадії.

- принцип хімічної рівноваги

При досягненні хімічної рівноваги для кожної із стадій складної реакції швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної реакції.

Оборотні реакції

Оборотні (двосторонні) реакції – це реакції, які протікають одночасно у двох протилежних напрямках.

Загальна швидкість оборотної реакції визначається як різниця між швидкостями прямої і зворотної реакції.

$$V_{\text{об}} = V_1 - V_2, \quad (2.1)$$

де V_1 і V_2 – відповідно швидкості прямої і зворотної реакції. І пряма, і зворотна реакції підкоряються закону діючих мас. Константи швидкості прямої (K_1) і зворотної (K_2) реакцій пов'язані з константою рівноваги рівнянням

$$K_{\text{рив.}} = \frac{K_1}{K_2}. \quad (2.2)$$

Для оборотної реакції першого порядку типу $A \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} B$ кінетичне

рівняння в інтегральній формі має вигляд:

$$K_1 + K_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{L}{L - C_x}, \quad (2.3)$$

$$\text{де } L = \frac{K_1 \cdot C_{\text{O,A}} - K_2 \cdot C_{\text{O,B}}}{K_1 + K_2} \quad \text{або} \quad L = \frac{K_{\text{рив.}} \cdot C_{\text{O,A}} - C_{\text{O,B}}}{K_{\text{рив.}} + 1}, \quad (2.4)$$

$C_{\text{O,A}}$ і $C_{\text{O,B}}$ – відповідно початкова концентрація речовин А і В, кмоль/м³; C_x – кількість речовини А, що прореагувала на час t , кмоль/м³.

$$\text{Якщо при } t=0 \quad C_{\text{O,B}}=0, \quad \text{то} \quad L = \frac{K_{\text{рив.}} \cdot C_{\text{O,A}}}{K_{\text{рив.}} + 1}. \quad (2.5)$$

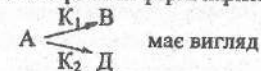
Паралельні реакції

Паралельні реакції – це реакції, в яких початкові речовини (речовина) одночасно реагують у декількох напрямках з утворенням різних продуктів.

Загальна швидкість паралельної реакції визначається як сума швидкостей окремих стадій

$$V_{\text{пар.}} = \sum V_i. \quad (2.6)$$

Кінетичне рівняння в інтегральній формі паралельної необоротної реакції типу



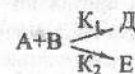
$$K_1 + K_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{\text{O,A}}}{C_{\text{O,A}} - C_x}. \quad (2.7)$$

Визначив у деякий момент часу кількість речовин В і Д, які дорівнюють C_{x_1} і C_{x_2} , знайдемо відношення констант швидкостей

$$\frac{C_{x_1}}{C_{x_2}} = \frac{K_1}{K_2}. \quad (2.8)$$

Розв'язавши спільно рівняння (2.7) і (2.8), можна визначити константи швидкості K_1 і K_2 .

Для паралельної необоротної реакції другого порядку типу



кінетичне рівняння має вигляд

$$K_1 + K_2 = \frac{1}{t(C_{\text{O,A}} - C_{\text{O,B}})} \ln \frac{C_{\text{O,B}}(C_{\text{O,A}} - C_x)}{C_{\text{O,A}}(C_{\text{O,B}} - C_x)}. \quad (2.9)$$

Послідовні реакції

Послідовні реакції – це реакції, які протікають з утворенням проміжної речовини у процесі отримання продуктів реакції. Загальна швидкість послідовної реакції визначається швидкістю самої повільної стадії:

$$V_{\text{посл.}} = V_{\text{повіт.}} \quad (2.10)$$

Інтегральна форма кінетичного рівняння необоротної послідовної реакції типу $A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} D$ має вигляд

$$C_x - C_y = C_{0,A} \frac{K_1}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t}), \quad (2.11)$$

де

$$C_y = C_{0,A} \left(1 - \frac{K_2}{K_2 - K_1} e^{-K_1 t} + \frac{K_1}{K_2 - K_1} e^{-K_2 t}\right), \quad (2.12)$$

C_x – кількість речовини А, яка прореагувала на момент часу t , кмоль/м³;

C_y – кількість речовини Д, яка утворилась на момент часу t , кмоль/м³.

Концентрацію речовини А, В і Д на момент часу t можна розрахувати за рівняннями:

$$C_A = C_{0,A} \cdot e^{-K_1 t}; \quad (2.13)$$

$$C_B = \frac{K_1 \cdot C_{0,A}}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t}); \quad (2.14)$$

$$C_D = C_{0,A} - C_A - C_B. \quad (2.15)$$

Зміна концентрацій речовин А, В і Д у ході реакції в залежності від часу має наступний характер (рис.2.1):

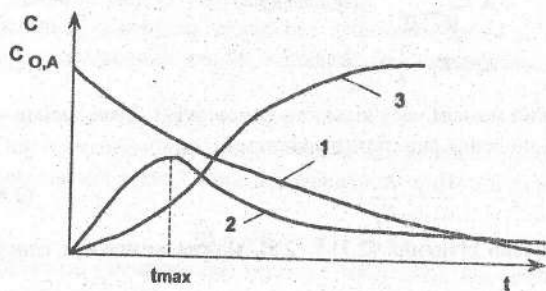


Рис.2.1. Залежність концентрації вихідної речовини А (1), проміжної речовини В (2) і продукту реакції Д (3) від часу для послідовної реакції першого порядку

Крива 2, що показує зміну кількості проміжної речовини В від часу, має максимум при t_{max} , який відповідає максимальній концентрації речовини В. Час отримання максимальної концентрації речовини В (t_{max}) можна розрахувати за рівнянням:

$$t_{\text{max.}} = \frac{\ln K_1 - \ln K_2}{K_1 - K_2}. \quad (2.16)$$

Максимальну концентрацію проміжної речовини В можна визначити за рівнянням:

$$\frac{C_{B, \text{max}}}{C_{A, \text{max}}} = \frac{K_1}{K_2}, \quad (2.17)$$

де $C_{B, \text{max}}$ – максимальна концентрація речовини В, отримана на час t_{max} , кмоль/м³; $C_{A, \text{max}}$ – концентрація вихідної речовини на час t_{max} , кмоль/м³.

Гетерогенні реакції

Гетерогенними називаються реакції, які протікають між речовинами, що знаходяться у різних фазах. Гетерогенні реакції, так само як і гомогенні, підкоряються закону діючих мас. Якщо у реакції приймають участь речовини, концентрації яких у часі не змінюються, то вони не входять у рівняння закону діючих мас.

Для реакції $aA_{\text{тв.}} + bB_{\text{рід.}(r)} = dD_{\text{рід.}(r)} + eE_{\text{рід.}(r)}$ закон діючих мас має вигляд

$$V = K \cdot C_A^n. \quad (2.18)$$

Вплив температури на швидкість гетерогенної реакції описується, як і гомогенної реакції, рівняннями Вант-Гоффа і Арреніуса. Але для гетерогенних реакцій температурний коефіцієнт швидкості реакції $\gamma = 1.2 + 1.4$.

Відмінною особливістю гетерогенних реакцій є їх багатостадійність. Крім основного процесу, який протікає на поверхні розподілу фаз, обов'язкові стадії, що забезпечують підведення до цієї поверхні початкових речовин, їх адсорбцію, а також десорбцію і відведення від неї продуктів реакції. Ці стадії протікають послідовно одна за одною. Швидкість сумарного процесу визначається найбільш повільною стадією. Лімітуючими стадіями гетерогенної реакції є стадії підведення речовин до поверхні розподілу, відведення від неї продуктів реакції, які здійснюються за рахунок процесу дифузії, і безпосередньо хімічна взаємодія речовин на твердій поверхні розподілу. Швидкість хімічної взаємодії пропорційна концентрації речовини у поверхневому шарі. Через це для гетерогенних реакцій особливу важливість має процес дифузії, за рахунок якого відбувається переміщення речовини із внутрішнього об'єму рідини або газу до твердої поверхні. Дифузія забезпечує процес вирівнювання концентрації у поверхневому шарі (С) і концентрації компонента в об'ємі системи (С₀).

Відповідно до першого закону Фіка швидкість дифузії можна розрахувати за рівнянням:

$$V_d = \frac{dm}{dt} = -DS \frac{dc}{dx}, \quad (2.19)$$

де D – коефіцієнт дифузії, см²/с; S – площа поперечного перерізу посудини, в якій протікає дифузія, см²; $\frac{dc}{dx}$ – градієнт концентрацій, моль/см⁴.

Коефіцієнт дифузії – це швидкість дифузії, якщо $S=1$ і $\frac{dc}{dx}=1$.

Його можна розрахувати за рівнянням: $D = D_0 e^{\frac{E_d}{RT}}$, (2.20)

де D_0 – стала для даної системи; E_d – енергія активації процесу дифузії Дж/моль; R – універсальна газова стала, Дж/моль·К; T – температура, К.

Перший закон Фіка застосовується для стаціонарної дифузії, коли $\frac{dc}{dx} = \text{const}$. При стаціонарній дифузії концентрація лінійно змінюється вздовж напрямку дифузії і градієнт концентрації можна записати

$$\frac{dc}{dx} = \frac{C_0 - C}{\delta}, \quad (2.21)$$

де δ – товщина дифузійного шару, см; C_0 і C – концентрація реагенту в об'ємі розчину і в поверхневому шарі, кмоль/м³.

Підставивши цей вираз у рівняння (2.19), можна розрахувати швидкість дифузії за рівнянням: $V_d = DS \frac{C_0 - C}{\delta}$. (2.22)

Для гетерогенних реакцій першого порядку, які протікають стаціонарно, швидкість за законом діючих мас дорівнює:

$$V_{z.p.} = K_{z.p.} C_0, \quad (2.23)$$

де $K_{z.p.}$ – константа швидкості гетерогенної реакції, с⁻¹.

Константа швидкості гетерогенної реакції зв'язана з константами швидкостей дифузії (K_d) і хімічної взаємодії ($K_{x.v.}$) рівнянням

$$\frac{1}{K_{z.p.}} = \frac{1}{K_d} + \frac{1}{K_{x.v.}}. \quad (2.24)$$

Графічна залежність констант швидкостей дифузії і хімічної взаємодії від температури має вигляд (рис.2.2):

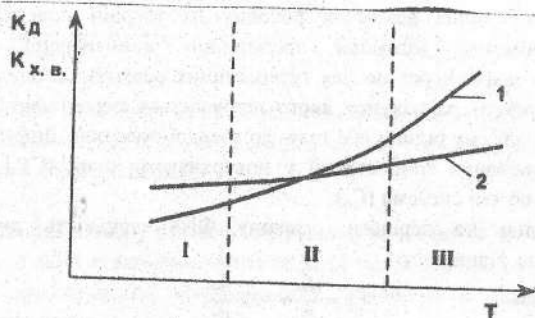


Рис.2.2. Залежність констант швидкостей дифузії (1) і хімічної взаємодії (2) від температури: I – кінетична область; II – перехідна область; III – дифузійна область

При вивченні кінетики гетерогенних реакцій необхідно знати, в якій області (кінетичній або дифузійній) протікає реакція. При низьких температурах швидкість хімічної взаємодії значно менше швидкості дифузії ($K_d \gg K_{x.v.}$). У цьому випадку швидкість хімічної взаємодії визначає швидкість сумарного процесу – ($K_{z.p.} \approx K_{x.v.}$). При високих температурах швидкість сумарного процесу лімітується швидкістю дифузії ($K_{z.p.} \approx K_d$). Якщо константи швидкостей окремих стадій близькі одна до одної, то процес протікає у перехідній області і треба враховувати швидкості обох стадій.

Для реакцій, які протікають у кінетичній області, типу $A_{г.р.} + B_{г.р.} = AB_{г.р.}$, коли шар продуктів пористий і не утруднює контакт між початковими речовинами, порядок реакції може бути нульовим, першим, другим і дрібним. Для реакцій нульового порядку кінетичне рівняння в інтегральній формі має вигляд

$$\frac{\Delta m}{S} = K' \cdot t, \quad (2.25)$$

де Δm – приріст маси початкового реагенту А за рахунок утворення шару продукту АВ, г; S – реакційна площа поверхні розподілу, см²; K' – константа швидкості реакції, кмоль/м³·с.

Якщо контакт реагентів А і В здійснюється через щільний шар продуктів, то реакція лімітується процесом дифузії. Кінетичне рівняння таких реакцій в інтегральній формі є рівнянням параболи

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = K'' \cdot t, \quad (2.26)$$

де K'' – константа швидкості, яка пропорційна коефіцієнту дифузії реагенту А або В через шар продуктів АВ.

Для гетерогенних реакцій першого порядку, які протікають у дифузійній області, типу $A_{г.р.} + B_{г.р.(рід)} \rightarrow AB_{г.(рід)}$, у випадку, коли концентрація реагенту на поверхні розподілу дорівнює нулю, кінетичне рівняння в інтегральній формі має вигляд

$$K_{z.p.} = K_d \frac{S}{V} = \frac{2.3}{t_2 - t_1} \lg \frac{C_1}{C_2}, \quad (2.27)$$

де K_d – константа швидкості дифузії (см/с), яку можна розрахувати по рівнянню

$$K_d = \frac{D}{\delta}, \quad (2.28)$$

C_1 і C_2 – концентрації реагенту на момент часу t_1 і t_2 , кмоль/м³.

Для реакцій розчинення першого порядку типу $A_{г.р.} + B_{рід.} \rightarrow$ розчин константи розчинення можна визначити за рівнянням:

$$K_{розч.} = \frac{2.3}{t_2 - t_1} \lg \frac{C_n - C_1}{C_n - C_2}, \quad (2.29)$$

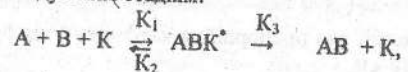
де C_n – концентрація насиченого розчину, кмоль/м³; C_1 і C_2 – концентрації розчинів на момент часу t_1 і t_2 , кмоль/м³.

Каталітичні реакції

Каталіз – це зміна швидкості реакції, яка відбувається під дією речовин, що називаються каталізаторами. Каталізатор, приймаючи участь у процесі, суттєво змінює його швидкість, але сам у кінці реакції залишається хімічно незмінним і не входить до складу продуктів реакції. Він впливає на протікання елементарних хімічних актів, у результаті яких утворюються нестійкі проміжні речовини. Це приводить до зміни механізму течії реакції. Реакція протікає іншим шляхом. Завдяки цьому зменшується енергія активації і збільшується її швидкість. Внаслідок розпаду проміжних сполук відбувається регенерація каталізатора. Каталізатори прискорюють тільки термодинамічно можливі реакції. Присутність каталізатора не змінює стану рівноваги реакції, а лише змінює швидкість, з якою досягається цей стан. Константа рівноваги і вихід продуктів залишаються незмінними. Каталізатори в однаковій мірі прискорюють як пряму, так і зворотню реакції. Вони – специфічні, тобто прискорюють особливо інтенсивно лише одну якусь реакцію або групу реакцій певного типу.

Розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз. При гомогенному каталізі каталізатор і початкові речовини знаходяться в одній фазі, при гетерогенному – в різних фазах.

Кінетику каталітичних реакцій можна розглядати як послідовний процес, який протікає по наступним стадіям:



де А і В – реагуючі речовини; К – каталізатор; ABK^* – активний комплекс – нестійка проміжна сполука; АВ – продукт реакції; K_1 , K_2 і K_3 – константи швидкостей відповідних стадій реакції.

Швидкість процесу в цілому визначається швидкістю розпаду активного комплексу на продукти реакції і каталізатор, бо $K_3 \ll K_2$.

$$\text{За законом діючих мас} \quad V_r = K_3 \cdot C_{ABK^*}, \quad (2.30)$$

де C_{ABK^*} – концентрація активного комплексу, яка дорівнює

$$C_{ABK^*} = \frac{K_1 \cdot C_{O,A} \cdot C_{O,B} \cdot C_{O,K}}{K_1 \cdot C_{O,A} \cdot C_{O,B} + K_2}, \quad (2.31)$$

швидкість каталітичної реакції визначається рівнянням

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_3 \cdot C_{ABK^*} = \frac{K_3 \cdot K_1 \cdot C_{O,A} \cdot C_{O,B} \cdot C_{O,K}}{K_1 \cdot C_{O,A} \cdot C_{O,B} + K_2} \quad (2.32)$$

де $C_{O,A}$, $C_{O,B}$ і $C_{O,K}$ – відповідно початкові концентрації вихідних речовин А, В і каталізатора, кмоль/м³.

Якщо рівновага між вихідними речовинами і активним комплексом зрушена у бік активного комплексу ($K_1 \gg K_2$), то $K_1 C_{O,A} C_{O,B} \gg K_2$.

Тоді рівняння (2.32) приймає вигляд

$$-\frac{dC_A}{dt} \approx K_3 \cdot C_{O,K}. \quad (2.33)$$

Якщо рівновага зрушена у бік початкових речовин, то $K_2 \gg K_1 C_{O,A} C_{O,B}$ і рівняння (2.32) має вигляд

$$-\frac{dC_A}{dt} \approx \frac{K_3 \cdot K_1}{K_2} C_{O,A} \cdot C_{O,B} \cdot C_{O,K}. \quad (2.34)$$

Але в усіх випадках, який би вигляд не мало кінетичне рівняння, швидкість реакції пропорційна концентрації каталізатора.

На рис.2.3 показані шляхи протікання реакції по некаталітичному і каталітичному механізмах.

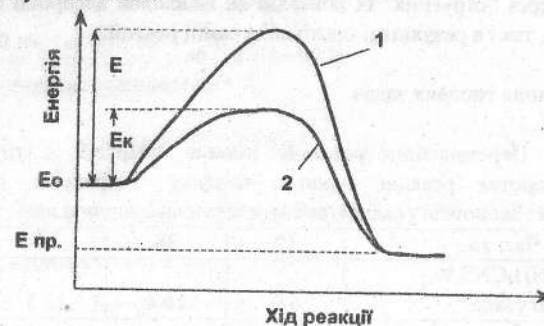


Рис.2.3 Зміна енергії у ході некаталітичної (1) і каталітичної (2) реакції: E_0 – середня енергія вихідних речовин; $E_{пр}$ – середня енергія продуктів реакції; E і E_k – відповідно енергії активації некаталітичної і каталітичної реакцій

Енергію активації каталітичної реакції (E_k) можна розрахувати за допомогою рівняння Арреніуса $\lg K = B - \frac{E_k}{2.3RT}$. (2.35)

Залежність енергії активації від концентрації каталізатора описується рівнянням:

$$E_k = E - \alpha \cdot C_K, \quad (2.36)$$

де α – зниження енергії активації, віднесене до одиниці концентрації каталізатора.

Підставивши вираз (2.36) у рівняння Арреніуса, отримаємо рівняння для розрахунку константи швидкості каталітичної реакції в залежності від концентрації каталізатора

$$\lg K = B' + \frac{\alpha \cdot C_K}{2.3RT}, \quad (2.37)$$

де B' – нова константа.

Механізм протікання гетерогенних каталітичних реакцій, аналогічний звичайним гетерогенним реакціям. Оскільки каталітичне перетворення протікає на поверхні каталізатора, то його швидкість пропорційна сумарній поверхні твердого тіла. Чим сильніше розвинена поверхня каталізатора, тим ефективніша його дія.

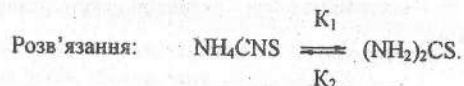
У протилежність гомогенним каталітичним реакціям, швидкість гетерогенних каталітичних процесів залежить не від об'ємної, а від поверхневої концентрації реагентів. При гетерогенному каталізі, який протікає при високих температурах, неминуче змінюється фізичний стан каталізатора, його мікроструктура. Крім цього властивості твердих каталізаторів можуть погіршуватись через "отруєння" їх поверхні як внаслідок адсорбції сторонніх речовин (отрути), так і в результаті протікання самої реакції.

2.2 Розв'язання типових задач

Задача 1. Перетворення роданіду амонію NH_4CNS у тіосечовину $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ – оборотня реакція першого порядку. Розрахуйте константи швидкості прямої і зворотної реакції, використовуючи наступні дані:

Час, хв.	19	38	60
Кількість NH_4CNS , % Що прореагувало	6.9	10.4	13.5

При досягненні стану рівноваги 21.2 NH_4CNS перетворюється у $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$.



Розрахуємо суму констант швидкостей прямої і зворотної реакції за рівнянням (2.3)

$$K_1 + K_2 = \frac{2.3}{t} \lg \frac{L}{L - C_t}$$

де $L = \frac{K_{\text{ривн.}} \cdot C_{O,A}}{K_{\text{ривн.}} + 1}$, оскільки при $t = 0$ концентрація продукту дорівнює нулю.

По рівнянню (2.2) $K_{\text{ривн.}} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_{\text{ривн.}}(\text{NH}_2)_2\text{CS}}{C_{\text{ривн.}}\text{NH}_4\text{CNS}}$

Початкова концентрація NH_4CNS дорівнює 100%. При досягненні стану рівноваги, коли прореагує 21.2% NH_4CNS , рівноважні концентрації NH_4CNS і $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ дорівнюватимуть:

$$C_{\text{ривн.}} \text{NH}_4\text{CNS} = C_0 - C_1 = 100 - 21.2 = 78.8\%;$$

$$C_{\text{ривн.}} (\text{NH}_2)_2\text{CS} = C_0 + C_1 = 0 + 21.2 = 21.2\%;$$

$$K_{\text{ривн.}} = \frac{21.2}{78.8} = 0.27.$$

Розрахувавши константу рівноваги, визначимо величину L :

$$L = \frac{0.27 \cdot 1}{0.27 + 1} = 0.212.$$

При $t = 19$ хв. визначимо суму констант швидкостей прямої і зворотної реакцій: $K_1 + K_2 = \frac{2.3}{19} \lg \frac{0.212}{0.212 - 0.069} = 0.0204 \text{ хв}^{-1}$.

Провівши подібні розрахунки для інших моментів часу, отримаємо решту значень $K_1 + K_2$.

При $t = 38$ хв. $K_1 + K_2 = \frac{2.3}{38} \lg \frac{0.212}{0.212 - 0.104} = 0.0175 \text{ хв}^{-1}$.

При $t = 60$ хв. $K_1 + K_2 = \frac{2.3}{60} \lg \frac{0.212}{0.212 - 0.135} = 0.0167 \text{ хв}^{-1}$.

Знайдемо середнє значення $K_1 + K_2$:

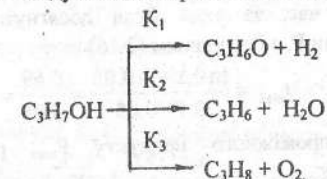
$$(K_1 + K_2)_{\text{ср.}} = \frac{0.0204 + 0.0175 + 0.0167}{3} = 0.0182 \text{ хв}^{-1}.$$

Оскільки $\frac{K_1}{K_2} = 0.302$, а $K_1 + K_2 = 0.0182 \text{ хв}^{-1}$, то вирішивши спільно ці два рівняння, отримаємо значення K_1 і K_2 :

$$K_1 = 0.0182 - K_2, \quad \frac{0.0182 - K_2}{K_2} = 0.302,$$

$$K_2 = 0.014 \text{ хв}^{-1}, \quad K_1 = 0.0182 - 0.014 = 0.0042 \text{ хв}^{-1}.$$

Задача 2. Реакція розкладу ізопропілового спирту протікає у присутності каталізатора триоксиду ванадію при 588K по схемі:



Концентрації речовин реакції через 4.3с після початку дослідів становили (моль/л):

$$C_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = 27.4; \quad C_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} = 7.5; \quad C_{\text{C}_3\text{H}_6} = 8.1; \quad C_{\text{C}_3\text{H}_8} = 1.7.$$

Визначте константу швидкості кожної реакції, якщо на початку дослідів у системі був присутнім тільки $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

Розв'язання: Розрахуємо суму констант швидкостей окремих стадій паралельної реакції першого порядку за допомогою рівняння (2.7)

$$K_1 + K_2 + K_3 = \frac{2.3}{t} \lg \frac{C_{0,A}}{C_{0,A} - C_x}$$

Початкова концентрація C_3H_7OH дорівнює

$$C_{0,C_3H_7OH} = C_{i,C_3H_7OH} + C_{i,C_3H_6O} + C_{i,C_3H_6} + C_{i,C_3H_8} =$$

$$27.4 + 7.5 + 8.1 + 1.7 = 44.7 \text{ моль/л.}$$

Через 4.3 с прореагувало C_3H_7OH $C_x = 44.7 - 27.4 = 17.3$ моль/л.

$$\sum K = \frac{2.3}{4.3} \lg \frac{44.7}{44.7 - 17.3} = 0.112 \text{ с}^{-1}$$

Константи швидкостей окремих стадій визначимо за рівнянням (2.8):

$$\frac{C_{x_1}}{C_{x_2}} = \frac{K_1}{K_2}; \quad K_1 = \sum K - (K_2 + K_3);$$

$$\frac{C_{x_1}}{C_{x_2}} = \frac{\sum K - (K_2 + K_3)}{K_2}; \quad \frac{7.5}{8.1} = \frac{0.112 - (K_2 + K_3)}{K_2}; \quad K_2 = \frac{0.112 - K_3}{1.926}$$

Оскільки $\frac{C_{x_2}}{C_{x_3}} = \frac{K_2}{K_3}$, то $\frac{8.1}{1.7} = \frac{0.112 - K_3}{1.926 \cdot K_3}$; $K_3 = 0.011 \text{ с}^{-1}$,

$$K_2 = \frac{0.112 - 0.011}{1.926} = 0.0524 \text{ с}^{-1}, \quad K_1 = 0.112 - 0.011 - 0.0524 = 0.0486 \text{ с}^{-1}$$

Задача 3. Послідовна реакція першого порядку протікає по схемі

$A \xrightarrow{K_1} P \xrightarrow{K_2} B$. При 298 К $K_1 = 0.1 \text{ год}^{-1}$, $K_2 = 0.05 \text{ год}^{-1}$, початкова концентрація А дорівнює 1 кмоль/м³. Розрахуйте максимальну концентрацію проміжного продукту Р; час, за який буде досягнута максимальна концентрація Р; час, коли концентрація вихідної речовини А стане рівною 0.001 кмоль/м³, концентрацію продукту В на момент часу, коли $C_A = 0.001 \text{ кмоль/м}^3$.

Розв'язання: Визначимо час, за який буде досягнута максимальна концентрація проміжної речовини Р, за рівнянням (2.16)

$$t_{\max} = \frac{\ln K_1 - \ln K_2}{K_1 - K_2}; \quad t_{\max} = \frac{\ln 0.1 - \ln 0.05}{0.1 - 0.05} = \frac{0.69}{0.05} = 13.8 \text{ год.}$$

Максимальну концентрацію проміжного продукту P_{\max} розрахуємо за

рівнянням (2.17): $\frac{C_{P,\max}}{C_{A,\max}} = \frac{K_1}{K_2}$; $C_{P,\max} = \frac{K_1}{K_2} C_{A,\max}$

Оскільки $A \rightarrow P$ - необоротна реакція першого порядку, то $C_{A,\max}$ визначимо за рівнянням (2.13): $C_A = C_{0,A} \cdot e^{-K_1 t}$;

$$C_{A,\max} = 1 \cdot e^{-0.1 \cdot 13.8} = 0.25 \text{ кмоль/м}^3;$$

$$C_{P,\max} = \frac{0.1}{0.05} \cdot 0.25 = 0.5 \text{ кмоль/м}^3.$$

Час, за який концентрація А дорівнюватиме 0.001 кмоль/м³, розрахуємо за рівнянням (2.13):

$$C_A = C_{0,A} \cdot e^{-K_1 t}; \quad 0.001 = 1 \cdot e^{-0.1 t}; \quad t = 69 \text{ год.}$$

Розрахуємо концентрацію Р через 69 год. за рівнянням (2.11):

$$C_P = \frac{C_{0,A} \cdot K_1}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t});$$

$$C_P = \frac{1 \cdot 0.1}{0.05 - 0.1} (e^{-0.1 \cdot 69} - e^{-0.05 \cdot 69}) = 0.061 \text{ кмоль/м}^3.$$

Концентрацію продукту В, отриманого за 69 годин, обчислимо за рівнянням (2.15):

$$C_B = C_{0,A} - C_P - C_A = 1 - 0.061 - 0.001 = 0.938 \text{ кмоль/м}^3.$$

Задача 4. Металевий Zn площею 20 см² при 298 К розчиняли у 700 см³ сірчаної кислоти по рівнянню $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$.

Визначте константу швидкості дифузії та співвідношення товщини дифузійних шарів δ_1/δ_2 при різних швидкостях перемішування, використовуючи наступні дані:

	Швидкість перемішування			
	400 об/хв		216 об/хв	
Час, год	0	0.5	0	0.5
$C_{H_2SO_4}$, г-екв/л	0.153	0.118	0.080	0.069

Розв'язання: Розчинення цинку - це гетерогенна реакція першого порядку. Використавши рівняння (2.27), розрахуємо константу швидкості реакції розчинення при швидкості перемішування 400 об/хв

$$K = \frac{2.3}{t_2 - t_1} \lg \frac{C_0}{C}; \quad K_1 = \frac{2.3}{0.5 - 0} \lg \frac{0.153}{0.118} = 0.52 \text{ год}^{-1}.$$

При швидкості перемішування 216 об/хв

$$K_2 = \frac{2.3}{0.5} \lg \frac{0.08}{0.069} = 0.294 \text{ год}^{-1}.$$

Коефіцієнт дифузії в обох випадках обчислимо за рівнянням (2.27):

$$K_{д.1} = \frac{K \cdot V}{S} = \frac{0.52 \cdot 700}{20} = 18.2 \text{ см/год.}$$

$$K_{д.2} = \frac{K \cdot V}{S} = \frac{0.294 \cdot 700}{20} = 10.3 \text{ см/год.}$$

Товщину дифузійного шару можна розрахувати за рівнянням (2.28):

$$\delta = \frac{D}{K_d}. \quad \text{Тоді } \frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{K_{д.2}}{K_{д.1}} = \frac{10.3}{18.2} = 0.57.$$

Задача 5. Обчисліть, у скільки разів збільшиться швидкість газової реакції при 400 К, якщо у реакційну систему ввести твердий каталізатор? Енергія активації реакції без каталізатора дорівнює 298240 Дж/моль, а з

каталізатором – 26000 Дж/моль. Передекспоненційні множники рівняння Арреніуса в обох випадках однакові.

Розв'язання: Швидкість реакції без каталізатора можна розрахувати за рівнянням Арреніуса (1.25): $K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}$.

Швидкість реакції з каталізатором визначається рівнянням (2.35):

$$K_K = K_0 e^{-\frac{E_K}{RT}}; \quad \frac{K_K}{K} = \frac{K_0 \cdot e^{-\frac{E_K}{RT}}}{K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}} = e^{\frac{E-E_K}{RT}} = e^{\frac{298240-260000}{8.31 \cdot 400}} = e^{11.5}; \quad \frac{K_K}{K} = 10^5.$$

2.3. Задачі для практичних занять, самостійної роботи (домашніх завдань) та контрольних робіт

1. Реакція протікає за рівнянням $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$. Визначте, в який бік зміститься рівновага, якщо концентрації всіх реагуючих речовин збільшити у три рази?

2. Визначте, в якому напрямку зміститься рівновага реакції $\text{AB} \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} \text{A} + \text{B}$, якщо температуру системи збільшити на 20 К. Температурний коефіцієнт швидкості прямої реакції дорівнює 2, а зворотної – 3.

3. Перетворення γ – оксимасляної кислоти в γ -лактон, яке протікає у водному середовищі, є оборотною реакцією першого порядку. У результаті проведених дослідів були отримані наступні дані:

Час, хв.	21	50	100	160	220
Кількість прореагуваної кислоти, моль	2.41	4.96	8.11	10.35	11.55

Початкова концентрація кислоти $C_0 = 18.23$ моля. При досягненні рівноваги прореагувало 13.28 моля кислоти. Розрахуйте константи швидкості прямої і зворотної реакцій та константу рівноваги.

4. Для оборотної реакції $\text{A}_r \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} \text{B}_r$ початковий тиск газу А дорівнює $13.3 \cdot 10^3$ Па. Через 10 хвилин після початку реакції $P_A = 5.3 \cdot 10^3$ Па, а $P_B = 8.0 \cdot 10^3$ Па. Визначте тиск газу А через 20 хвилин після початку реакції, якщо константа рівноваги дорівнює 3.

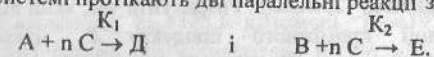
5. Для реакції $\text{A} \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} \text{B}$ початкова концентрація речовини А дорівнює 100%. Через 2 хвилини концентрація А складала 50%, а через 6 хвилин система досягла рівноваги і концентрація А стала рівною 33%. Розрахуйте константи

швидкості прямої і зворотної реакцій.

6. Початкові концентрації речовин А і В відповідно дорівнюють 2 і 3 моль/л. Константи швидкості прямої і зворотної реакцій дорівнюють 0.1 і 0.5 моль⁻²·л²·с⁻¹. Визначте швидкість оборотної реакції $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons 2\text{D} + \text{M}$ на час t , коли прореагує 1 моль/л речовини А.

7. Для реакції $\text{A} \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} \text{B}$ константа швидкості першої стадії $K_1 = 0.01 \text{ хв}^{-1}$, а другої – $K_2 = 0.09 \text{ хв}^{-1}$. Розрахуйте кількість речовини В, яка утворилась за 23 хвилини, якщо початкова концентрація речовини А була рівною 2 моль/л.

8. У системі протікають дві паралельні реакції за рівняннями:



Відношення $\frac{K_1}{K_2} = 10$. Розрахуйте кількість речовини В (%) на час, коли речовина А прореагує на 99.5%.

9. Для паралельної реакції $\text{AB} \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} \text{D}$ початкова концентрація речовини АВ дорівнює 4 кмоль/м³. Через 30 хвилин концентрація АВ зменшилась на 2 кмоль/м³. Відношення констант швидкостей $\frac{K_1}{K_2} = 5$. Визначте константи швидкостей першої і другої стадії.

10. У системі протікає реакція $\text{A} + \text{B} \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} \text{D}$. Початкові концентрації речовин А і В відповідно дорівнюють 0.5 і 0.3 кмоль/м³. Через 100 секунд концентрація В зменшилась на 20%. Визначте константи швидкості першої і другої стадії, якщо $\frac{K_1}{K_2} = 0.2$.

11. Для реакції $\text{A} \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} \text{D}$ початкова концентрація речовини А дорівнює 0.1 кмоль/м³. $K_1 = 0.2 \text{ хв}^{-1}$; $K_2 = 0.8 \text{ хв}^{-1}$. Розрахуйте, на скільки відсотків зменшиться концентрація А через 50 хвилин.

12. Для послідовної реакції першого порядку $\text{A} \xrightarrow{K_1} \text{B} \xrightarrow{K_2} \text{C}$, $K_1 = 0.15 \text{ с}^{-1}$; $K_2 = 0.1 \text{ с}^{-1}$. Початкова концентрація А дорівнює 5 кмоль/м³. Обчисліть максимальну концентрацію проміжного продукту В і концентрацію продукту С в момент часу, коли концентрація А стане рівною 1 кмоль/м³.

13. У системі протікає реакція $\text{A} \xrightarrow{K_1} \text{P} \xrightarrow{K_2} \text{D}$. Максимальна концентрація Р дорівнює $0.77 C_{0,A}$ і досягається через 170 хвилин після початку реакції. $K_1 = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Розрахуйте константу швидкості другої стадії.

14. Для послідовної реакції першого порядку $A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} D$, початкова концентрація речовини А дорівнює 2 моль/л, $K_1=0.1 \text{ хв}^{-1}$; $K_2=0.05 \text{ хв}^{-1}$. Визначте концентрацію А, В і D через 50 хвилин після початку реакції.

15. Для реакції $B \xrightarrow{K_1} D \xrightarrow{K_2} E$, початкова концентрація В дорівнює 1.5 моль/л. $K_1=0.1 \text{ хв}^{-1}$; $K_2=0.07 \text{ хв}^{-1}$. Обчисліть максимальну концентрацію проміжної речовини D і час, за який ця концентрація буде отримана.

16. Послідовна реакція першого порядку протікає по схемі: $A \xrightarrow{K_1} P \xrightarrow{K_2} D$. При 298 К константи швидкості першої і другої стадії дорівнюють 0.12 і 0.03 хв^{-1} , початкова концентрація речовини А – 25 моль/л. Розрахуйте час, який відповідає максимальній концентрації проміжного продукту Р, максимальну концентрацію Р і концентрацію продукту D на момент часу, коли концентрація речовини А стане рівною 0.02 моль/л.

17. CaSO_4 розчиняється у воді при 298 К. Швидкість перемішування постійна. Об'єм рідкої фази дорівнює 1 л. Площа поверхні куска дорівнює 31.55 см^2 . В 50 мл насиченого розчину міститься 0.1047 г CaSO_4 . У ході проведення дослідів отримані наступні дані:

Час, год	0	0.083	0.167	0.200
Концентрація розчину в 50 см^3 , г	0.0004	0.0274	0.0492	0.0566

Визначте константу розчинення і коефіцієнт дифузії, якщо товщина дифузійного шару дорівнює $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$.

18. Над вугіллям пропускають під постійним тиском повітря. У результаті протікає реакція $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$. Константи швидкості гетерогенної реакції при 777 і 1373 К відповідно дорівнюють 0.073 та 23.4 см/с . Залежність константи швидкості хімічної взаємодії від температури визначається рівнянням $\lg K = 6.06 - 5573/T$. Обчисліть константи швидкості дифузії при 777 і 1373 К та зробіть висновок, в якій області протікає реакція при цих температурах.

19. Для реакції $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$ початковий тиск CO дорівнює $4 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Визначте, у скільки разів зміниться швидкість реакції, якщо тиск CO зменшити до $2 \cdot 10^5 \text{ Па}$?

20. Температурний коефіцієнт швидкості гетерогенної реакції дорівнює 1.4. Температура в системі підвищилась з 250 до 270 К. Розрахуйте, у скільки разів збільшилась швидкість реакції?

21. У системі протікає реакція $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$. Тиск водню збільшили у 3 рази. Обчисліть, у скільки разів підвищилась швидкість реакції?

22. Розклад етилового спирту на каталізаторі Al_2O_3 протікає по рівнянню $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$. При 650 К константа швидкості гетерогенної реакції дорівнює 2.34 с^{-1} . Залежність константи швидкості хімічної взаємодії від

температури виражається рівнянням $\lg K = 6.06 - 4230/T$. Обчисліть енергію активації хімічної реакції, що відбувається на поверхні каталізатора і константу швидкості дифузії.

23. Реакція розкладу аміаку $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ без каталізатора протікає з енергією активації $E=326 \text{ кДж/моль}$, а при цій же температурі на вольфрамовому каталізаторі з енергією активації $E_w=163 \text{ кДж/моль}$. Визначте, у скільки разів збільшиться швидкість реакції? Передекспоненційний множник рівняння Арреніуса в обох випадках однаковий.

24. Розрахуйте збільшення швидкості реакції $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ при використанні різних каталізаторів (Mo, Fe, Os) з енергіями активації $E_{\text{Mo}}=121.3 \text{ кДж/моль}$, $E_{\text{Fe}}=125.5 \text{ кДж/моль}$, $E_{\text{Os}}=197 \text{ кДж/моль}$, якщо енергія активації цієї реакції без каталізатора $E=326 \text{ кДж/моль}$. Передекспоненційні множники рівняння Арреніуса в усіх випадках однакові. Зробіть висновок про каталітичну активність каталізаторів.

25. Для реакції, яка протікає у газовій фазі при 1000 К, енергія активації дорівнює 200 кДж/моль . При введенні в реакційну систему твердого каталізатора енергія активації знизилась на 50 кДж . Визначте, що сильніше вплине на швидкість реакції: введення каталізатора або збільшення температури на 200 К. Передекспоненційні множники рівняння Арреніуса в усіх випадках однакові.

ЛІТЕРАТУРА

1. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. Физическая химия.-М.:Высш. шк., 1988. – 496с.
2. А.А.Жуховицкий, Л.А.Швариман. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1987. – 688с.
3. Г.А.Голиков. Руководство по физической химии. – М.: Высш. шк., 1988. – 383с.
4. Е.В.Киселева, Г.С.Каретников, И.В.Кудряшов. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1983. – 456с.