

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**  
**до виконання самостійної роботи з дисципліни “Хімія”**  
**(розділ “Хімічна кінетика та хімічна рівновага”)**  
**для студентів усіх спеціальностей**

**ЗАТВЕРДЖЕНО**  
**на засіданні Вченої ради**  
**академії**  
**Протокол № 1 від 01.02.08**

**Дніпропетровськ НМетАУ 2008**

УДК 54.01

Методичні вказівки до виконання самостійної роботи з дисципліни “Хімія” (розділ “Хімічна кінетика та хімічна рівновага”) для студентів усіх спеціальностей. / Укл.: Л.Є. Ісаєва, І.Ю. Лев. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2008. - 49 с.

Розглядаються відомості про важливі розділи хімії – кінетику та рівновагу. Містяться відповіді на питання: як швидко протікає реакція та чому; які фактори впливають на її швидкість та чому вони впливають саме так, а не інакше; як протікає реакція, який її шлях; якими є властивості проміжних речовин і якою є енергія реакції?

Призначені для студентів усіх спеціальностей.

Друкується за авторською редакцією.

Укладачі: Л.Є. Ісаєва, асистент  
І.Ю. Лев, д-р техн. наук, проф.

Відповідальний за випуск Г.Ю. Самойленко, канд. техн. наук, доц.

Рецензент Т.М. Деркач, канд. хім. наук, доц. (ДНУ)

## ВСТУП

Розділи хімії, у яких вивчають швидкість, механізм та рівновагу реакцій, називаються хімічною кінетикою та хімічною рівновагою. Запропоновані методичні вказівки до вивчення цих розділів були складені на основі узагальнення досвіду роботи викладачів кафедри загальної та органічної хімії НМетАУ. У методичних вказівках основну увагу приділено фундаментальним концепціям хімічної кінетики та хімічної рівноваги.

Успіхи в хімічній науці визначаються не тільки вмінням запам'ятовувати факти, цифри та рівняння, але й здібністю використовувати різні ідеї. Під час праці над розділами намагайтесь зрозуміти основи вчення про хімічну кінетику та хімічну рівновагу. Як швидко протікає реакція та чому? Які фактори впливають на її швидкість і чому вони впливають, як протікає реакція, який її шлях, якими є властивості речовин, що утворюються та зникають, якою є енергія реакції, в якій вони беруть участь?

Кілька слів про зв'язок між кінетикою та термодинамікою. Якби, вирушаючи у подорож, ви керувалися путівником, що містив би інформацію, подібну до тієї, яку дає нам термодинаміка, про шлях, наприклад, з Дніпропетровська до Ялти, то в “термодинамічному путівнику” були б указані тільки ці два міста з переліком багатьох їх характеристик, але відомості щодо того, чи проходить ця траса крізь Запоріжжя, Нікополь або Сімферополь, у цьому путівнику були б відсутні. “Кінетичний путівник” містив би відповіді на ці питання та дещо про сам шлях, варті уваги пам'ятки та місцевості, які перетинає шлях, а також відомості щодо тривалості подорожі. Так, і для одержання більш повної уяви про яку-небудь реакцію необхідна і термодинамічна, і кінетична інформація.

Європейська система вищої освіти та Болонський процес, до якого приєдналася Україна, передбачають переважно самостійну працю студентів. Метою цих методичних вказівок є сприяння успішній праці студентів, які навчаються очною та заочною формами навчання.

У першій, інформативній частині методичних вказівок, викладено основні теоретичні положення.

У другій, контролюючій частині, наведено питання та варіанти можливих відповідей. Вірність відповіді можна оцінити за даними додатку в кінці посібника (див.48 стор.).

Якщо обрана відповідь виявилася невірною, зверніться до третьої, пояснюючої, частини. Вивчення цієї частини дозволить зміцнити знання підрозділу.

# Розділ I ХІМІЧНА КІНЕТИКА

## 1. Швидкість хімічних реакцій

### Інформація

Однією з фундаментальних властивостей хімічних реакцій є швидкість їх перебігу. Хімічна кінетика займається пошуком відповіді на питання, наскільки швидко (або, навпаки, повільно) протікають різні реакції. Для цього вимірюють час, за який в реакційному середовищі здійснюється яка-небудь зміна. Наприклад, взаємодія CO із Cl<sub>2</sub> за рівнянням



на прямому сонячному світлі йде досить швидко вже при кімнатній температурі. Безбарвний газ із характерним запахом - *фосген*, що утворюється в результаті реакції, знаходить широке застосування в хімічній промисловості. Надзвичайна отруйність COCl<sub>2</sub>, нарівні з його великою густиною, дешевиною та легкістю одержання, обумовила застосування цього газу в першу світову війну як бойової отруйної речовини.

Легко уявити, що швидкість реакції утворення фосгену залежить від числа можливих зіткнень між молекулами CO та Cl<sub>2</sub>. У цьому випадку можна записати, що

$$\text{Швидкість реакції} = k \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]. \quad (1.2)$$

Швидкість реакції характеризує інтенсивність перебігу процесу. Хімічна кінетика в основному вивчає співвідношення між концентраціями та швидкостями в області їх взаємодії.

Коефіцієнт пропорційності  $k$  у рівнянні (1.2), називаний *константою швидкості хімічної реакції*, є важливою фізико-хімічною характеристикою кінетики реакції. Він дозволяє врахувати розходження між одиницями виміру швидкості та концентрації. Чисельно величина  $k$  дорівнює швидкості реакції при концентраціях реагуючих речовин, рівних одиниці. У теорії зіткнень значення  $k$  зазначає також частку зіткнень, що приводять до здійснення реакції.

Більшість реакцій, що, на перший погляд, мали б мати настільки ж простий механізм, як у зазначеному вище випадку, насправді не узгоджуються з кінетичними рівняннями типу (1.2). Експериментальні дані для таких реакцій показують, що вони мають більш складний механізм. Так, наприклад, реакція утворення води



здавалося б, дає підстави припускати, що її швидкість визначає частота одночасних зіткнень трьох молекул (двох молекул  $\text{H}_2$  та однієї молекули  $\text{O}_2$ ). Швидкість такої реакції повинна описуватися кінетичним рівнянням:

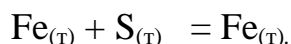
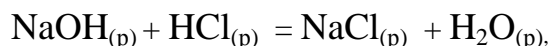
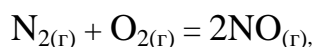
$$\text{Швидкість реакції} = k [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2], \quad (1.4)$$

яке показує, що швидкість реакції пропорційна квадрату концентрацій молекул  $\text{H}_2$  і, разом з тим, пропорційна першому ступеню концентрацій молекул  $\text{O}_2$ . Однак це не відповідає дійсності.

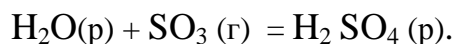
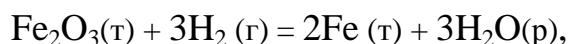
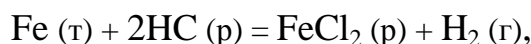
Такий спосіб написання рівнянь хімічних реакцій не дає можливості судити про те, як молекули реагують одна з одною. Для реакції (1.3) аж ніяк не очевидний конкретний *механізм реакції*, тобто спосіб взаємодії між молекулами  $\text{H}_2$  та  $\text{O}_2$ , що приводить до утворення молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Кількісні дослідження швидкості даної реакції приводять до висновку, що утворення води із суміші газоподібних  $\text{H}_2$  та  $\text{O}_2$  здійснюється в результаті процесу, який складається щонайменше з *восьми стадій*.

Механізм реакції є нічим іншим, як правдоподібним поясненням кінетичних даних про її протікання. Як буде показано нижче, для кожної реакції існує всього один спосіб, який зазвичай характеризується максимальною простотою, що дозволяє пояснити кінетику реакції, її продукти та всі інші експериментальні дані.

Хімічні реакції підрозділяють на *гомогенні* та *гетерогенні*. Гомогенними називають реакції, що протікають в одній фазі (у суміші реагуючих газів, у рідкому або твердому розчині), наприклад:



Гетерогенні реакції протікають на межі розподілу двох фаз (тверда речовина – рідина, тверда речовина – газ, рідина – газ), наприклад:



Під швидкістю реакції розуміють число актів хімічних перетворень за одиницю часу в одиниці реакційного простору. Для гомогенних процесів реакційний простір є тривимірним і являє собою об'єм (U) реактора, для

гетерогенних процесів він є двовимірним (площа поверхні розділу – S). На практиці користуються не числом актів реакції, оскільки ця величина дуже велика, а пропорційними їй параметрами – кількістю речовини (n), молярною концентрацією, яка позначається “C” або “[речовина]”, та ступенем перетворення (α).

У загальному випадку швидкість реакції залежить від концентрації часток, які беруть участь у реакції. Цю залежність зазвичай виражають за допомогою *диференціального кінетичного рівняння* (рівняння для швидкості) реакції.

Під *швидкістю* розуміють зміну якої-небудь вимірюваної величини в залежності від часу.

$$\text{Швидкість} = dx/dt. \quad (1.5)$$

Символ *d* називають *диференціалом*. Вираз (1.5) означає невелику зміну *x* за *dt* - невеликий проміжок часу. Вираз *dx/dt* є математичним записом зміни величини *x* за проміжок часу *dt*.

Швидкість реакції є першою похідною концентрації реагуючої речовини за часом

$$V = \pm dC_i/dt.$$

У розрахунках замість елементарних змін концентрацій (*dC<sub>i</sub>*) та часу (*dt*) підставляють їх кінцеві різниці ( $\Delta C$ ) та ( $\Delta t$ ). У цьому випадку для гомогенних процесів:

$$V_{\text{гом.}} = \pm \Delta n/U \Delta t$$

або, враховуючи, що відношення числа молів речовини ( $\Delta n$ ) до об'єму (U) дорівнює мольній концентрації ( $\Delta n/U = \Delta C$ ),

$$V_{\text{гом.}} = \pm \Delta C/\Delta t.$$

Для гетерогенних реакцій

$$V_{\text{гет.}} = \pm \Delta n/S \Delta t.$$

Швидкість гомогенних реакцій вимірюється у *моль/(м<sup>2</sup>·с)*, а у гетерогенних реакціях у *моль/(м<sup>2</sup>·с)*. У лабораторній практиці частіше розмірність швидкостей гомогенних реакцій оцінюють у *моль/(л·с)*.

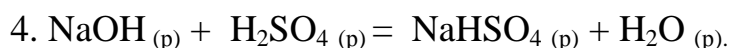
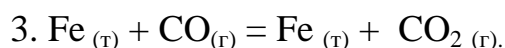
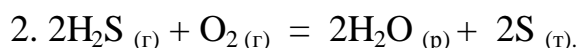
У процесі реакції відбувається зміна концентрації речовин – кількість вихідних речовин зменшується, що відображується знаком “-”, а кількість продуктів у ході реакції збільшується, що відображується знаком “+” у кінетичному рівнянні швидкості.

Швидкість реакції є позитивною величиною.

До найважливіших факторів, які впливають на швидкість реакції, належать природа реагуючих речовин, їх концентрації, температура, присутність каталізаторів.

### ***Питання та відповіді***

1. Яка з приведених реакцій є гетерогенною?



2. Яка з приведених формул виражає математичну форму запису швидкості реакції в гетерогенній системі?

1.  $V = \pm \Delta C / \Delta \tau$

2.  $V = \pm \Delta n / S \cdot \Delta \tau$ .

3.  $V = \pm \Delta n / U \cdot \Delta \tau$ .

3. Вибрати, які з приведених пар розмірностей характеризують швидкості гомогенних реакцій

1. моль/см<sup>2</sup> · с; г/см<sup>2</sup> · с.

2. моль/л · с; моль/см<sup>2</sup> · с.

3. г/см<sup>2</sup> · с; г/л · с.

4. моль/л · с; г/л · с.

4. Що є предметом вивчення хімічної кінетики?

1. Енергетика хімічних процесів.

2. Швидкість хімічних процесів.

3. Спрямованість хімічних процесів.

4. Каталітичні процеси.

### ***Доповнення та пояснення***

Гомогенні реакції протікають у гомогенній системі (“гомо” - однаковий), тобто в однорідному середовищі, що складається тільки з однієї фази (з газової фази або розчину), і проходять у всьому об’ємі системи. Швидкість гомогенної реакції вимірюється кількістю речовини, що прореагувала або утворилася за одиницю часу в одиниці об’єму системи.

Гетерогенні реакції протікають у гетерогенній системі (“гетеро”- різний), тобто в неоднорідному середовищі, що складається з декількох фаз, з декількох однорідних частин системи, відокремлених від інших частин поверхнею розділу. Наприклад, така реакція відбувається при розчиненні металу в кислоті –  $\text{Fe}_{(г)} + 2\text{HCl}_{(р)} = \text{FeCl}_2_{(р)} + \text{H}_2_{(г)}$ .

Гетерогенна реакція може йти тільки на поверхні розподілу фаз, які, утворюють систему, тому що тільки тут стикаються одна з одною обидві реагуючі речовини. Тому до формули для розрахунку швидкості гетерогенної реакції повинна входити величина, що представляє площу поверхні фази (S), на якій протікає реакція.

*Механізм реакції*, за яким вихідні реагенти перетворюються на кінцеві продукти, зазвичай складається з ряду рівнобіжних і (або) послідовних *елементарних стадій*, які можна вважати *елементарними реакціями*. Ці стадії характеризуються числом молекул, що беруть у них участь. Таким чином, для кожної елементарної стадії можна вказати її *молекулярність*.

У *мономолекулярній* стадії бере участь тільки одна молекула, у якій відбувається або перегруповання зв'язків, або розпад молекули на частини.

У *бімолекулярній* стадії повинно відбутися зіткнення двох часток, перш ніж відбудеться реакція. Практично всі елементарні хімічні реакції, тобто всі елементарні стадії, на противагу тому, як вони записані в *сумарному стехіометричному рівнянні реакції*, є мономолекулярними або бімолекулярними. Дуже рідко виявляються *тримолекулярні* елементарні реакції, у яких відбувається одночасне зіткнення трьох часток.

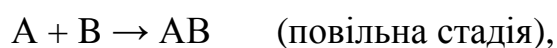
При розгляді кінетики хімічні реакції розділяють на *прості та складні*. Прості реакції як закінчені перетворення - це реакції, у яких реагенти перетворюються на продукти в результаті однократної взаємодії часток. Складні реакції – це реакції, у яких реагенти перетворюються на продукти в результаті протікання двох і (або) більшого числа взаємодій (тобто з двох або більшого числа простих реакцій).

Застосування теорії зіткнень до реальних хімічних реакцій стикається з певними труднощами, оскільки реальні реакції часто є набагато більш складними, ніж ті найпростіші випадки, на розгляді яких ґрунтується висновок закону діючих мас.

Уявімо собі, що реакція



здійснюється в дві стадії, причому, її першу стадію можна представляти у вигляді



а другу – реакцію у вигляді





Якщо перша з цих двох стадій протікає повільно, а друга – порівняно швидко, то *швидкість реакції*, що спостерігається, власне кажучи, повинна збігатися зі швидкістю першої стадії (більш повільної). У такому випадку першу стадію складної реакції називають *швидкістьвизначаючою стадією*. Якщо розглянута реакція дійсно має такий механізм, як ми припустили, слід очікувати, що швидкість цієї реакції повинна бути пропорційна *першому ступеню* концентрації реагенту [A], а не квадрату цієї концентрації. У кінетичному рівнянні реакції це виражається першим ступенем при концентраційному члені

$$V = k \cdot [A],$$

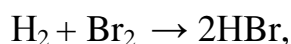
що відповідає *першому порядку реакції*, а не

$$V = k \cdot [A]^2,$$

як це було б, якщо про кінетику цієї реакції судили з огляду на частний порядок, який має речовина А у сумарному стехіометричному рівнянні реакції (1.6).

Розглянутий приклад показує, що при вивченні швидкостей реакцій слід постійно мати на увазі наступне правило: *теорію зіткнень далеко не завжди можна застосовувати до стехіометричного рівняння хімічної реакції*.

Наприклад, швидкість реакції, що спостерігається,



не збігається зі швидкістю, передбаченою рівнянням

$$\text{Швидкість} = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2].$$

Однак подібна розбіжність теорії та експерименту зовсім не має бути приводом для розчарування в теорії. Навпаки, зіставлення даних теорії зіткнень з експериментальними даними дозволяє вказати можливий *механізм протікання реакції* і знайти швидкість визначаючу стадію хімічного перетворення. Правда, і після цього хіміку доводиться примиритися з тим, що швидкість визначаюча реакція може не існувати в дійсності, а є лише частиною можливого й прийнятного механізму реакції.

## 2. Закон діючих мас. Порядок реакції

### *І н ф о р м а ц і я*

Взаємодія між частками є можливою лише в момент їх зіткнення. Внаслідок цього швидкість реакції пропорційна імовірності зіткнень. А імовірність зіткнень часток визначається їх концентрацією.

У загальному випадку швидкість хімічної реакції, ліва частина якої має вигляд  $A + B \rightarrow$ , описується рівнянням

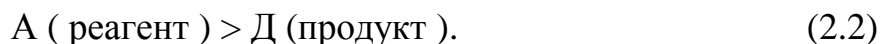
$$V = k \cdot [A] \cdot [B], \quad (2.1)$$

тобто *дійсна швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин*. Це твердження є *основним законом хімічної кінетики – законом діючих мас*.

Якщо *молекулярність* реакції визначається передбачуваним числом часток, що беруть участь в елементарному акті хімічного перетворення, то *порядок реакції* визначається величиною показника ступеня при концентраційному члені в кінетичному рівнянні, одержуваному в результаті експерименту. Таким чином, молекулярність це величина теоретична, а порядок реакції це величина експериментальна. Вона пов'язана зі швидкістю стадії (етапу) реакції, що протікає найбільш повільно.

Експериментальне вивчення кінетики реакцій завжди полягає у визначенні зміни в часі концентрації вихідних реагентів або продуктів реакції. Отримані експериментальні дані використовуються для побудови *кінетичних кривих* і виведення *кінетичного рівняння*. Кінетичне рівняння математично описує залежність швидкості реакції від різних параметрів, насамперед (при даній температурі), від концентрацій реагентів.

Розглянемо найпростішу гіпотетичну реакцію



Припустимо, що в ній відбувається перетворення молекули речовини (А) на молекулу речовини (Д). Швидкість такої реакції пропорційна вихідній концентрації речовини  $[A]_0$ ; разом з тим швидкість реакції можна також описувати зміною поточної концентрації речовини  $[A]$  за певний проміжок часу. Дорівнюючи один до одного відповідні вирази, одержимо наступне рівняння:

- (Зміна [A] )

$$\text{Швидкість реакції} = k \cdot [A] = \frac{\text{-----}}{\text{Проміжок часу}} \quad (2.3)$$

Негативний знак тут необхідний тому, що зміна [A] є негативною, оскільки в ході реакції [A] зменшується, а швидкість повинна бути величиною позитивною.

У математичних виразах, що включають зміну будь-яких величин, подібні зміни позначаються символом ( $\Delta$ ). З використанням такого символу рівняння (2.3) можна переписати так:

$$\text{Швидкість} = k \cdot [A] = - \Delta[A] / \Delta \tau \quad (2.4)$$

При визначенні *порядку хімічної реакції* потрібно, насамперед, установити математичний вираз, з яким узгоджуються експериментальні дані про швидкість протікання досліджуваної реакції, тобто вивести кінетичне рівняння реакції. Загальний порядок реакції визначається сумою показників ступенів при концентраціях речовин, що стоять у кінетичному рівнянні. Однак іноді для характеристики реакції користуються величиною *частки кінетичного порядку реакції*, яку має одна з речовин, що беруть участь у реакції. У цьому випадку концентрації всіх інших речовин, що входять до кінетичного рівняння, повинні бути у великому надлишку. Це дозволяє вважати, що в ході реакції концентрації цих речовин залишаються практично постійними. Після того, як отримано такий вираз, порядок реакції вважається рівним порядку відповідного математичного рівняння, обумовленому величиною ступеня при концентраційному співмножнику.

З рівняння (2.4) випливає, що розглянута реакція (2.2) має *перший порядок*, оскільки концентрація речовини [A] входить до члену ( $k \cdot [A]$ ) у *першому ступені*. Якби зазначений член мав вигляд ( $k \cdot [A]^2$ ), то реакція мала б *другий порядок*. Зрозуміло, ми увесь час припускаємо, що математичне рівняння для швидкості цієї реакції узгоджується з експериментальними даними про її перебіг.

Як пояснити реакцію першого порядку, ґрунтуючись на теорії зіткнень? *Молекула, що вступає до реакції, може одержати в результаті зіткнення енергію, необхідну для її розкладання або внутрішньої перебудови зв'язків, і при цьому утворюються нові продукти. Частина, з якою зіштовхується молекула, не реагує з нею, і все ж таки молекула має потребу в зіткненні, щоб набути за його рахунок енергії, необхідної для здійснення реакції.*

Для зручності застосування рівняння (2.4) його спочатку переписують у диференціальній формі, замінюючи символ ( $\Delta$ ) символом диференціала ( $d$ )

$$k[A] = -d[A]/d\tau.$$

Потім групують концентраційні члени по один бік рівняння, і представляють його у наступному вигляді

$$-d[A]/[A] = k \cdot d\tau.$$

Тепер слід проінтегрувати це рівняння в межах від  $\tau = 0$  до  $\tau = \tau$ . З огляду на те, що інтеграл  $dx/x = \ln x$  і що в момент часу  $\tau = 0$  вихідна концентрація  $[A] = [A]_0$ , а в момент часу  $t$  вона дорівнює  $[A]$ , одержимо

$$\ln ([A]_0 / [A]) = k \cdot \tau. \quad (2.5)$$

Після цього залишається тільки перейти від натурального логарифма до десяткового (помноживши останній на 2,303) і одержати диференціальне кінетичне рівняння в зручній формі:

$$2,303 \lg ([A]_0 / [A]) = k \cdot \tau, \quad \text{чи} \quad (2.6)$$

$$k = 1/\tau \cdot 2,303 \lg ([A]_0 / [A]). \quad (2.7)$$

З (2.7) виходить, що константа швидкості реакції першого порядку має розмірність  $[\tau^{-1}]$  і, отже, її чисельне значення не залежить від одиниць, у яких виражена концентрація.

Часто "докопатися" до елементарної реакції хімічного процесу дуже непросто, і загальний порядок реакції одержують експериментально, визначаючи вигляд залежності швидкості реакції від концентрації даного реагенту. Щоб знайти залежність концентрації від часу, треба вирішити диференціальне рівняння. Наприклад, усі реакції першого порядку описуються диференціальним рівнянням (2.6). Це рівняння має точне рішення:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k\tau}. \quad (2.8)$$

З нього виходить, що текуща концентрація експоненціально зменшується з часом.

Як треба користуватися рівнянням (2.8), виведеним для реакції першого порядку, при з'ясуванні дійсного порядку досліджуваної реакції? Для цього експериментальні дані про протікання реакції можна представити у вигляді звичайного графіка (рис. 2.1а). Однак більш правильно вчинити так: побудувати графік залежності величини  $\lg ([A]_0 / [A])$  від часу і перевірити, чи є такий графік прямою лінією, як це показано на рис. 2.1б для реакції першого порядку, описуваної рівнянням (2.4).

Якщо побудований за експериментальними даними графік виявляється не прямолінійним, то досліджувана реакція не є реакцією першого порядку.

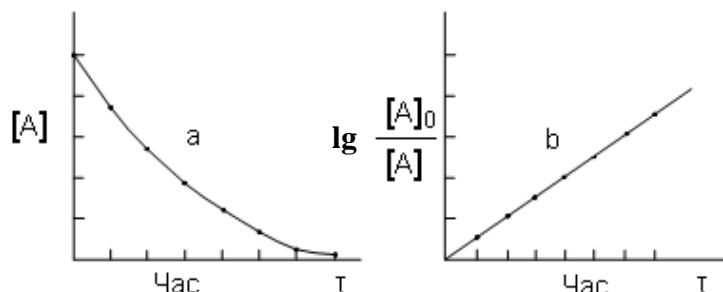


Рис.2.1. Графіки реакції першого порядку

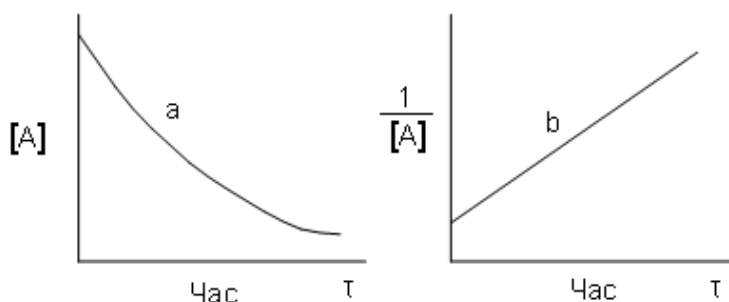


Рис.2.2. Графіки реакції другого порядку

Тільки в тому випадку, коли графік прямолінійний, можна зробити висновок, що досліджувана реакція має перший порядок.

Нахил прямолінійного графіка дозволяє визначити величину *константи швидкості реакції* –  $k$  (або питомої швидкості).

У реакціях *другого порядку*, відповідно до теорії зіткнень, повинні відбуватися зіткнення двох реагуючих молекул. Швидкість реакції другого порядку типу  $2A \rightarrow D$  може описуватися рівнянням

- (Зміна  $[A]$ )

$$\text{Швидкість реакції} = k \cdot [A]^2 = \frac{\text{Зміна } [A]}{\text{Проміжок часу}} \quad (2.9)$$

Цей вираз стає набагато зручнішим для практичного використання, якщо представити його в диференціальній формі, а потім проінтегрувати, подібно

тому, як це було зроблено при виведенні рівняння (2.6). При цьому одержують

$$1/[A] - 1/[A]_0 = k \cdot \tau. \quad (2.10)$$

У цьому випадку така ж сама, як і у випадку рівняння (2.6),  $[A]_0$  – вихідна концентрація речовини А в момент часу  $\tau = 0$ , а  $[A]$  – концентрація речовини після того, як минув час  $\tau$ . Графік залежності концентрації речовини А від часу для реакцій другого порядку показаний на рис. 2.2а і нагадує графік реакції першого порядку, показаний на рис. 2.1а. Для інтерпретації експериментальних даних набагато зручніше скористатися графіком залежності від часу  $\tau$  величини  $1/[A]$ , як це впливає з рівняння (2.10) і як показано на рис. 2.2б.

*Якщо експериментальні дані про протікання реакції, представлені зазначеним образом у графічній формі, являють собою пряму лінію, то це можна розглядати як доказ другого порядку реакції.*

Прикладом реакції другого порядку є розкладання нітрозилхлориду (NOCl) за рівнянням



Чому відомості про порядок реакції заслуговують на таку велику увагу? Справа в тім, що порядок реакції однозначно вказує на складність її швидкості визначаючої стадії. Розглянемо це на прикладі реакцій розкладання  $\text{N}_2\text{O}_5$  та ацетальдегіду  $\text{CH}_3\text{CHO}$ .



Якщо судити по сумарному стехіометричному рівнянню (2.12), то це реакція другого порядку. Проте експериментальні дані про протікання цієї реакції описуються рівнянням (2.4) і дають прямолінійний графік, подібний до показаного на рис. 2.1б. Отже, ця реакція має перший порядок, незважаючи на те, що згідно з її стехіометричним рівнянням, для дотримання балансу мас потрібно дві молекули  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Встановивши, що реакція розкладання  $\text{N}_2\text{O}_5$  має перший порядок, можна зробити певні висновки про її механізм. Як і для *будь-якої газової реакції першого порядку, механізм її повинний бути незалежним від того, з якою часткою зіштовхується реагуюча молекула при міжмолекулярних зіткненнях.* Таким є, наприклад, механізм розпаду радіоактивних ізотопів, швидкість розпаду яких також підкоряється рівнянню першого порядку; і це

показує, що розпад радіоактивного атому відбувається цілком незалежно від інших атомів.

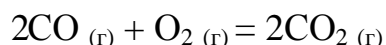
Другий приклад - це реакція перетворення ацетальдегіду на метан і Карбону (II) оксид



Експериментальні дані про перебіг цієї реакції показують, що графік залежності величини  $1/[\text{A}]$  від часу  $\tau$  є прямою лінією. Це визначає реакцію (2.13), всупереч її стехіометричному рівнянню, як реакцію другого порядку. Отже, її механізм повинний бути таким, що для розкладання  $\text{CH}_3\text{CHO}$  потрібно мати місце зіткнення двох молекул саме  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , а не просте зіткнення молекули  $\text{CH}_3\text{CHO}$  з будь-якою іншою молекулою.

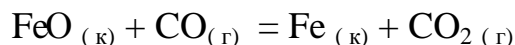
### ***Питання та відповіді***

1. Яке з приведених кінетичних рівнянь є виразом закону діючих мас для реакції



- |   |   |
|---|---|
| 1. $V = [\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$ .   | 2. $V = k [\text{CO}] \cdot [\text{O}_2]$ .     |
| 3. $V = k [\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$ . | 4. $V = k [\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]^2$ . |

2. Яке з приведених рівнянь є кінетичним рівнянням реакції



- |   |  |
|---|--|
| 1. $V = k [\text{FeO}] \cdot [\text{CO}]$ . | 2. $V = k [\text{CO}]$ .                     |
| 3. $V = [\text{FeO}] \cdot [\text{CO}]$ .   | 4. $V = k [\text{CO}] \cdot [\text{CO}_2]$ . |

3. Чому дорівнює порядок реакції –  $2\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ , якщо кінетичне рівняння цієї реакції має вигляд -  $d[\text{N}_2\text{O}_5]/d\tau = -k[\text{N}_2\text{O}_5]$

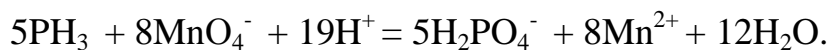
- |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|
| 1. 3. | 2. 1. | 3. 4. | 4. 2. |
|-------|-------|-------|-------|

4. Чому дорівнює порядок реакції щодо іонів Гідрогену, якщо кінетичне рівняння для сумарної реакції –  $\text{In}^+ + 2\text{H}^+ = \text{In}^{3+} + \text{H}_2(г)$ , має вигляд –  $d\text{In}^+/d\tau = -k[\text{In}^+][\text{H}^+]$

- |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|
| 1. 3. | 2. 1. | 3. 4. | 4. 2. |
|-------|-------|-------|-------|

### ***Доповнення та пояснення***

Для того щоб кількісно описати залежність швидкості від концентрації, треба зрозуміти, як “улаштовані” хімічні реакції. Вони рідко бувають простими. Як правило, реакція є складною послідовністю окремих стадій. Наприклад, окислювання фосфіну підкисленим розчином перманганату калію описується іонним рівнянням:



У лівій частині рівняння – 32 частки. Зрозуміло, що усі вони нездатні зустрітися одночасно. Вони реагують одна з одною по черзі, поєднуючись у проміжні частки, які, у свою чергу, взаємодіють з вихідними речовинами, утворюючи продукти реакції або інші проміжні частки.

Процес розділення складної реакції на більш прості не може продовжуватися нескінченно. Є такі реакції, що вже не "спрощуються". Їх називають елементарними.

Закон діючих мас виражає пропорційну залежність швидкості реакції від концентрацій реагуючих речовин, тому в кінетичне рівняння входить коефіцієнт пропорційності  $k$  (*константа швидкості*). Концентрація кожної речовини входить до кінетичного рівняння швидкості реакції в ступені, рівному відповідному коефіцієнту в рівнянні елементарної реакції.

При гетерогенних реакціях до рівняння закону діючих мас входять концентрації тільки таких речовин, що знаходяться в газовій фазі або в розчині. Концентрація речовин у твердій фазі у процесі реакції не змінюється і тому включається до константи швидкості –  $k = k' \cdot \text{const}$ .

У випадку складних реакцій, до рівнянь яких входить велике число часток, реакції протікають у кілька більш простих стадій. В подібних випадках закон діючих мас застосуємо до кожної з них окремо, але не до реакції в цілому. Кожна стадія описується своїм кінетичним рівнянням, і для кожної з них розраховується порядок реакції. Загальний порядок реакцій визначається сумою при множниках, які виражають концентрації речовин у кінетичному рівнянні, що найчастіше не відповідає стехіометричному рівнянню.

### 3. Результати зіткнень часток. Теорія та практика

#### *І н ф о р м а ц і я*

Якщо реакції протікають при зіткненні молекул, то швидкість реакції має прямо залежати від числа цих зіткнень, яке можна розрахувати на основі молекулярно-кінетичної теорії. Число зустрічей двох часток  $x$  та  $y$  в одиницю часу  $Z$  є прямо пропорційним добутку їх концентрацій:

$$Z = \text{const} \cdot [x] \cdot [y],$$



де постійна (const) залежить від температури, маси та розміру часток, що зіштовхуються.

Молекулярно-кінетична теорія дозволяє підрахувати *середньоквадратичну швидкість* –  $V_{\text{ср.кв.}}$  руху молекул газу, що є квадратним коренем із середнього значення квадратів швидкостей окремих молекул, відповідно до виразу:

$$\sqrt{V^2} = V_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{3RT/M},$$

де  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – абсолютна температура газу, а  $M$  – його молекулярна маса.

За нормальних умов

$$V_{\text{ср.кв.}} = 2610 / M^{1/2} \text{ (м} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}. \quad (3.1)$$

*Приклад 3. 1.*

Обчисліть за допомогою рівняння (3.1) середньоквадратичні швидкості молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  та  $\text{O}_2$  за нормальних умов.

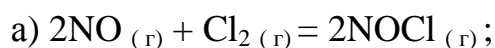
*Рішення:*

Молекулярні маси трьох зазначених газів дорівнюють, відповідно: 2,02; 28,01 та 32,00. Отже, середньоквадратичні швидкості їх молекул мають бути рівними:  $1840 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  для  $\text{H}_2$ ;  $493 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  для  $\text{N}_2$  та  $461 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  для  $\text{O}_2$ .

Знаючи розміри молекули, швидкість її руху та число інших молекул в одиниці об'єму навколо даної молекули, можна обчислити *частоту зіткнень*. Молекули типу  $\text{O}_2$  та  $\text{N}_2$  у середньому пролітають між двома зіткненнями відстань 100 нм і зазнають за нормальних умов близько 5 мільярдів зіткнень за секунду.

*Приклад 3. 2.*

Написати вираз закону діючих мас для реакцій –



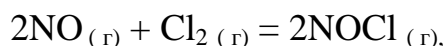
*Рішення:*

а)  $V = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]$ ; б) оскільки карбонат кальцію є твердою речовиною, концентрація якої не змінюється в ході реакції, шуканий вираз має вигляд:

$V = k$ , тобто швидкість реакції при визначеній температурі є постійною.

*Приклад 3. 3.*

Як зміниться швидкість реакції



якщо збільшити концентрацію NO у 3 рази?

*Рішення:*

До зміни концентрацій швидкість реакції виражалася рівнянням:

$$V = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2].$$

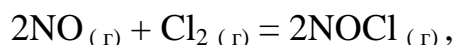
Внаслідок зміни концентрацій NO та Cl<sub>2</sub> швидкість реакції зміниться і виразиться рівнянням

$$V' = k (3 [\text{NO}])^2 \cdot (1/3 \cdot [\text{Cl}_2]).$$

Порівнюючи вирази для V та V' (V'/V), знаходимо, що швидкість реакції зростає у 3 рази.

*Приклад 3. 4.*

Як зміниться швидкість реакції



якщо зменшити об'єм реакційної посудини в 3 рази?

*Рішення:*

До зміни об'єму швидкість реакції виражалася рівнянням:

$$V = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2].$$

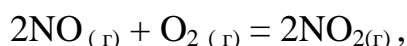
Внаслідок зменшення об'єму посудини у 3 рази концентрація кожної з реагуючих речовин зростає у 3 рази. Отже, тепер

$$V' = k (3 [\text{NO}])^2 / (3 [\text{Cl}_2]).$$

З відношення V'/V, підставляючи їх значення, знаходимо, що швидкість реакції зростає у 27 разів.

*Приклад 3. 5.*

Як зміниться швидкість реакції



якщо тиск збільшити з 1 до 5 атм?

*Рішення:*

До зміни тиску швидкість реакції виражалася рівнянням

$$V = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

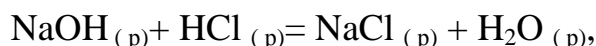
Внаслідок збільшення тиску у 5 разів концентрація NO зростає у 5 разів і концентрація Cl<sub>2</sub> також у 5 разів. Отже:

$$V' = k. (5 [\text{NO}])^2 \cdot (5 [\text{O}_2]).$$

З відношення V'/V знаходимо, що швидкість реакції зростає у 125 разів.

## Питання та відповіді

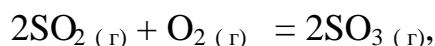
1. Визначити величину константи швидкості реакції



якщо при концентрації речовин NaOH та HCl, рівних, відповідно, 0,5 та 0,1 моль/л, швидкість реакції дорівнює 0,005 моль/л·с

- |                             |                     |
|-----------------------------|---------------------|
| 1. 10 л / моль · с          | 2. 0,1 л / моль · с |
| 3. $8,10^{-3}$ л / моль · с | 4. 120 л / моль · с |

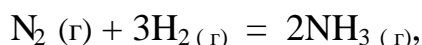
2. Як зміниться швидкість реакції



якщо концентрацію SO<sub>2</sub> збільшити у 4 рази, а концентрацію O<sub>2</sub> у 2 рази?

- |                     |                         |
|---------------------|-------------------------|
| 1. Зросте у 2 рази  | 2. Зменшиться у 8 разів |
| 3. Зросте у 32 рази | 4. Зменшиться у 2 рази. |

3. Визначити, як зміниться швидкість реакції



якщо збільшити тиск у 2 рази?

- |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|
| 1. Зросте у 16 разів     | 2. Зросте у 8 разів      |
| 3. Зменшиться у 16 разів | 4. Зменшиться у 8 разів. |

4. Як зміниться швидкість реакції  $\text{F}_2_{(r)} + \text{H}_2_{(r)} = 2\text{HF}_{(r)}$ ,

якщо збільшити об'єм реакційної посудини у 5 разів?

- |                           |                             |
|---------------------------|-----------------------------|
| 1. Збільшиться у 5 разів; | 2. Зменшиться у 25 разів    |
| 3. Зменшиться у 10 разів  | 4. Збільшиться у 625 разів. |

## Доповнення та пояснення

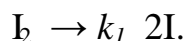
Чи є дана реакція елементарною, чи не є, не можна судити навіть по найпростішому рівнянню:



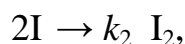
Довгий час ця реакція вважалася елементарною, тому її швидкість описувалася рівнянням:

$$V = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2],$$

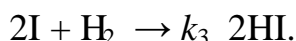
характерним для бімолекулярних реакцій. Але потім з'ясувалося, що ця реакція є складною і складається, щонайменше, із трьох елементарних. На першій стадії молекула Іоду при нагріванні розпадається на атоми:



Атоми можуть або знову перетворитися на молекули :



або зіткнутися з молекулою водню та утворити дві молекул іодиду Гідрогену:



Сукупність елементарних стадій, що становлять складну реакцію називають *механізмом реакції*. З урахуванням тристадійного механізму реакції Йоду з Гідрогеном її швидкість визначається формулою

$$V = (k_1 \cdot k_3 / k_2) \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2];$$

при цьому загальна константа швидкості (її зазвичай називають експериментальною або ефективною) виражається через константи швидкостей елементарних стадій. Ми бачимо, що два різні механізми реакції – одностадійний і тристадійний – дають однакову залежність швидкості від концентрації реагентів. І щоб зрозуміти, який саме механізм працює в дійсності, потрібні додаткові експериментальні дані.

Дослідження механізмів хімічних реакцій – основна задача хімічної кінетики (так звана зворотна задача). Для вивчення механізму реакції, насамперед, експериментально визначають залежності швидкості цієї реакції від концентрації реагентів, тобто порядок реакції за кожним реагентом. Потім пропонують спробний механізм, і для нього теоретично знаходять залежність швидкості від концентрації (вирішують так звану пряму задачу). Якщо теоретична залежність збігається з експериментальною, механізм, можливо, підібраний правильно, якщо ні – пропонують інший.

В основі вирішення задач про вплив зміни умов у системі, де проходить реакція, на її швидкість, лежить закон діючих мас. На підставі хімічної реакції складається формула, яка відповідає швидкості реакції при початкових умовах (до зміни концентрації реагуючих речовин)  $V_{\text{поч.}}$  і після завершення реакції  $V_{\text{кін.}}$ . Відношення  $V_{\text{кін.}}/V_{\text{поч.}}$  характеризує зміну швидкості реакції.

Наприклад, при збільшенні тиску в газовій системі у два рази, збільшується у два рази концентрація часток і, отже, збільшується швидкість взаємодії часток у ступені, рівному її порядку в кінетичному рівнянні.

При зменшенні тиску, наприклад, за рахунок збільшення об'єму реакційної посудини, концентрація кожної з реагуючих речовин зменшується у стільки ж разів. Так само, як і в попередньому прикладі, порівнюючи швидкості реакцій до зміни об'єму  $V_{\text{поч.}}$  і після  $V_{\text{кін.}}$  зміни за співвідношенням  $V_{\text{кін.}}/V_{\text{поч.}}$ , знаходять, у скільки разів змінилася швидкість.

## 4. Вплив температури на швидкість реакції

### *І н ф о р м а ц і я*

Швидкість більшості хімічних реакцій зростає з ростом температури, тому що молекули за цих умов рухаються швидше і зіштовхуються між собою частіше. Відомі два види залежностей, які описують вплив температури на швидкість реакції.

Ще у ХІХ столітті ефект впливу температури на швидкість реакції був описаний за допомогою емпіричного (тобто виведеного з дослідних даних) *правила Вант Гофа: в області помірних температур для гомогенних і більшості гетерогенних реакцій при постійних концентраціях реагуючих речовин збільшення температури на 10°C ( або 10 K ) приводить до зростання швидкості у 2÷4 рази.*

Математично правило Вант Гофа записується у вигляді ступеневої залежності:

$$V(T_2)/V(T_1) = \gamma^{\frac{(T_2-T_1)}{10}}, \quad (4.1)$$

де  $V(T_1)$  – швидкість реакції при температурі  $T_1$ , а  $V(T_2)$  – швидкість реакції при температурі  $T_2$ .

Величина  $\gamma = 2\div 4$ , постійна для даного процесу, називається *коефіцієнтом Вант Гофа або температурним коефіцієнтом швидкості реакції.*

Правило Вант Гофа можна застосовувати для обмеженої кількості реакцій, що йдуть не занадто швидко і не дуже повільно, наприклад, за одну–дві години. За ходом таких реакцій зручно спостерігати, відбираючи через кожні п'ять або десять хвилин невеликі проби і визначаючи в них концентрації вихідних речовин або продуктів реакції.

За реакціями, що протікають за одну–дві секунди або іноді роками, необхідно стежити за допомогою дуже чутливих приладів; правило Вант Гофа в цих випадках втрачає свою справедливість; температурний коефіцієнт може бути як набагато менше 2, так і значно більше 3. Але у навчально-лабораторній практиці стежити за такими реакціями складно, тому що необхідно застосовувати дуже чутливі прилади. Для промислової практики правило Вант Гофа має більш історичне, ніж розрахункове значення.

Набагато точніше описує температурні ефекти в хімічній практиці *рівняння Ареніуса* (1889 р.):

$$\ln k = (A / T) + B, \quad (4.2)$$

яке показує, що логарифм (натуральний чи десятковий) константи швидкості лінійно залежить від зворотної величини абсолютної температури  $T$ . Постійні величини  $A$  та  $B$  у рівнянні Ареніуса є емпіричними константами для даної реакції, що не залежать від температури, а визначаються природою реагуючих речовин.

У залежності швидкості реакції від температури велику роль відіграє *енергія активації* -  $E_a$ . Вона є мінімальною надлишковою енергією у порівнянні із середнім рівнем енергії, яку повинні мати молекули для протікання реакції. У звичайних хімічних реакціях порядок її величини становить десятки або сотні кДж/моль. Енергія активації пов'язана з константою  $A$  простим співвідношенням

$$A = \frac{E_a}{RT},$$

де  $R$  – універсальна газова стала. Підстановкою цього значення до попереднього виразу одержуємо

$$\ln k = \left(\frac{E_a}{RT}\right) + B. \quad (4.3)$$

Позначивши  $B = \ln k_0$  і помінявши знаки доданок, маємо

$$\ln k = \ln k_0 - \left(\frac{E_a}{RT}\right), \text{ або } k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

де  $k_0$  – передекспоненціальний множник (передекспонент) константи швидкості реакції. У такому вигляді цей вираз називається *рівнянням Ареніуса в інтегральному вигляді*. Значення  $E_a$  та  $k_0$  визначаються природою реакції і практично не залежать від температури. У фізичному сенсі  $k_0$  іноді називають частотним множником; він указує на частку числа зіткнень між молекулами, якими закінчується реакція.

На перший погляд експонентний вираз

$$e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

здається трохи складним для сприйняття, але, якщо згадати, що

$$e^{-x} = \frac{1}{e^x}$$

неважко зрозуміти, що цей вираз має сенс *частки молекул*, які мають достатню енергією  $E_a$ , щоб вступити до реакції

$$e^{-\frac{E_a}{RT}} = \frac{1}{e^{\frac{E_a}{RT}}}$$

### ***Питання та відповіді***

1. У скільки разів збільшиться швидкість хімічної реакції при збільшенні температури на 30°C, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3?

1. У 6 разів      2. У 27 разів      3. У 9 разів      4. У 91 раз.

2. Дві реакції протікають при 25°C з однаковою швидкістю. Температурний коефіцієнт швидкості першої реакції дорівнює 2,0, а другої 2,5. Знайти відношення швидкостей цих реакцій ( $V_{\text{кін.}}/V_{\text{поч.}}$ ) при 95°C.

1. 9,54      2. 4,77      3. 3,02      4. 0,40.

3. Температурний коефіцієнт швидкості реакції  $\gamma$  дорівнює 2. При якій температурі треба проводити реакцію, щоб швидкість реакції, яка проводиться при 50°C, зросла у 16 разів?

1. 160°C      2. 100°C      3. 82°C      4. 90°C.

4. При збільшенні температури від 80° до 120°C швидкість хімічної реакції зросла у 16 разів. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції?

1. 8      2. 16      3. 2      4. 4.

### ***Доповнення та пояснення***

Швидкість реакції залежить від частоти зіткнення реагуючих часток, від долі зіткнень, у яких просторова орієнтація часток допускає їх взаємодію, і від долі (кількості) часток, що мають досить високу кінетичну енергію, щоб одержати енергію для утворення активованого комплексу.

Деякі реакції протікають так швидко, що кожне зіткнення між двома частками реагуючих речовин приводить до їх взаємодії. Інші ж протікають набагато повільніше, тому що нестійкий активований комплекс не може

утворитися, якщо зіштовхуються частки, які не мають винятково високої кінетичної енергії.

У рівнянні Ареніуса емпіричні константи  $\ln k_0$  та  $E_a/R$  для даної реакції можна знайти графічним способом. Для цього в так званих ареніусових координатах  $1/T - \ln k$  будують графік за експериментальним значенням константи швидкості досліджуваної реакції при різних температурах. Константа  $E_a/R$  обчислюється як тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис, постійна  $\ln k_0$  чисельно дорівнює відрізку, який відтинається прямою на осі ординат при  $1/T = 0$ .

## 5. Енергія активації хімічних реакцій

### *І н ф о р м а ц і я*

Деякі реакції протікають, якщо не сказати зовсім миттєво, то надзвичайно швидко, інші ж йдуть так повільно, що не вистачить людського життя, щоб простежити за їх плином.

При підвищенні температури збільшується кінетична енергія реагуючих часток, що змушує їх рухатися швидше і зіштовхуватися частіше; це збільшує швидкість процесу.

Для того щоб краще уявити собі механізм реакції, яка при цьому протікає, більш детально проінтерпретуємо зміст значення енергії активації  $E_a$ , що входить до рівняння Ареніуса (4.3). Говорячи взагалі, слід очікувати, що в процесі хімічної реакції відбувається розрив одного чи декількох зв'язків і утворення нових зв'язків. Для того щоб дати початок цій послідовності подій, очевидно, необхідна певна енергія. Більш того, слід очікувати, що необхідність у більшій енергії повинна приводити до меншої швидкості реакції; це ясно видно з рівняння Ареніуса. При великому значенні  $E_a$ , найпростіший спосіб прискорити реакцію полягає в підвищенні температури.

Цікаво уявити, що має відбутися, якщо вдалося знизити енергію активації  $E_a$  до нуля. Що передбачає рівняння Ареніуса в цьому випадку?

Щоб ознайомитися з тим, як застосовується поняття енергії активації до конкретних хімічних реакцій, розглянемо реакцію між воднем та іодом з утворенням іодиду Гідрогену. Ця реакція (3.2) аж ніяк не є такою простою, як це може здатися на перший погляд, і на її прикладі дуже наочно ілюструється та роль, яку відіграє енергія активації в хімічній реакції. До



реакції здатні вступати тільки ті молекули, які мають достатню енергію, щоб подолати активаційний бар'єр.

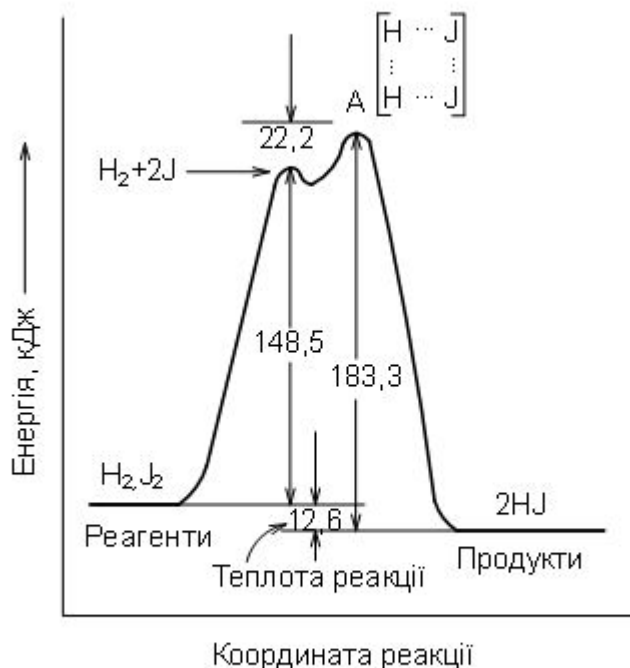
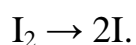
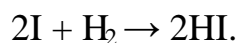


Рис.5.1. Діаграма потенціальної енергії реакції  $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$

Реакція між  $\text{H}_2$  та  $\text{I}_2$  проходить через два активаційних бар'єри (рис. 5.1). Перший і більш високий з цих бар'єрів становить 148,5 кДж/моль; він пов'язаний з першою стадією реакції



Після того, як цю стадію пройдено, реакція долає другий бар'єр у 22,2 кДж/моль, пов'язаний з другою стадією

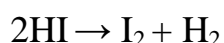


Отже, загальний активаційний бар'єр реакції дорівнює 170,7 кДж/моль. Зіткнення молекул, які мають меншу енергію, ніж зазначені вище бар'єри, не приводять до хімічної реакції. Однак не слід вважати, начебто до реакції зможе вступити лише невелика частина молекул  $\text{H}_2$  та  $\text{I}_2$ , які мають достатню для цього енергію. Постійний перерозподіл енергії між молекулами реагентів і продуктів приводить до безперервного відновлення частки молекул з великою енергією, внаслідок чого і підтримується реакція.

Середня кількість молекул з високою енергією, що існують у газовій суміші протягом визначеного проміжку часу, залежить тільки від температури.

У момент зіткнень часток  $\text{H}_2$  та  $2\text{I}$  виникає проміжне утворення, іноді називане *активованим комплексом* (на рис. 5.1 цьому відповідає точка А). Активований комплекс здатний перетворитися на продукти реакції, але може і розпастися на вихідні реагенти. Якщо він перетворюється на продукти, то при цьому виділяється енергія 183,3 кДж/моль, звідки видно, що результуючий енергетичний ефект реакції дорівнює 12,6 кДж/моль.

Зворотна реакція в повному вигляді описується рівнянням



і є реакцією другого порядку з енергетичним бар'єром активації 183,3 кДж/моль. Ця реакція складається з утворення  $\text{H}_2$  та двох атомів  $\text{I}$ , які потім з'єднуються у молекулу  $\text{I}_2$ . Зворотна реакція протікає з більшим зусиллям, ніж пряма реакція, оскільки енергетичний бар'єр в процесі зворотної реакції молекулам доводиться долати повністю на першій стадії, і він виявляється більше обох бар'єрів, через які здійснюється пряма реакція.

### ***Питання та відповіді***

1. Визначте за діаграмою (рис. 5.1) загальний активаційний бар'єр прямої реакції (у кДж/моль).

1. 183,3;    2. 148,5;    3. 170,7;    4. 22,2.

2. Визначте за діаграмою (рис. 5.1) загальний активаційний бар'єр зворотної реакції (у кДж/моль).

1. 183,3;    2. 148,5;    3. 170,7;    4. 22,2.

3. Визначте за діаграмою (рис. 5.1), як змінюється енергія у результаті прямої реакції (у кДж/моль).

1. +183,3;    2. -183,3;    3. -22,2;    4. -12,6.

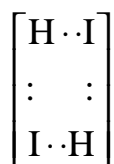
4. Визначте за діаграмою (рис. 5.1), що відбудеться з енергією у результаті зворотної реакції.

1. Збільшиться на 22,2 кДж/моль;    2. Зменшиться на 22,2 кДж/моль;  
3. Збільшиться на 12,6 кДж/моль;    4. Не зміниться.

## Доповнення та пояснення

Активованій комплекс – це "вершина гори". Він може руйнуватися за кожним з двох шляхів, утворюючи продукти реакції або вихідні речовини. Його величина має бути більшою за енергію  $\text{H}_2$  та  $\text{I}_2$  або  $\text{HI}$ .

Утворення активованого комплексу з  $\text{H}_2$  та  $\text{I}_2$  у прямій реакції – це частина швидкості визначаючої реакції, що "піднімається вгору". Якщо  $\text{H}_2$  зіткнеться з  $\text{I}_2$ , але їх сумарної кінетичної енергії не вистачить для утворення активованого комплексу, спочатку долаючи перший активаційний бар'єр 148,5 кДж, а потім і другий 22,2 кДж, вони просто відскочать одна від одної, не прореагувавши. Лише ті зіткнення, у яких беруть участь  $\text{H}_2$  та  $\text{I}_2$  (з великою енергією), приводять до утворення активованого комплексу



і уможливлують утворення  $\text{HI}$ .

При утворенні активованого комплексу кінетична енергія молекул, які зіштовхуються, переходить у хімічну енергію. Кількість необхідної для цього енергії можна представити діаграмою на рис. 5.1. По осі абсцис, позначеній "координата реакції", можна було б просто відкласти відстань між центрами атомів, якби кожна реагуюча речовина складалася з одного атому, але оскільки це не так, відкладена складна функція всіх міжатомних відстаней – координата реакції.

Розглядаючи пряму реакцію, ми рухаємося по діаграмі зліва направо. Спочатку реагуючі молекули (А,В) мають визначений запас хімічної енергії, розподіленої між ними. Наближаючись одна до одної, вони мають також визначений запас кінетичної енергії. При зіткненні кінетична енергія перетворюється на хімічну, і, якщо запас кінетичної енергії був досить великим, хімічної енергії системи, яку було одержано, вистачить для утворення активованого комплексу, що відповідає піку на кривій. Потім активованій комплекс має зруйнуватися з утворенням продуктів, вивільняючи енергію, що він і робить. Енергія, яка вивільняється, передається молекулам  $\text{HI}$ , що утворилися у вигляді кінетичної енергії.

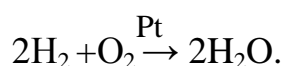
Рис. 5.1 можна застосовувати і до зворотної реакції, але для цього його слід розглядати справа наліво. Сумарна хімічна енергія двох молекул  $\text{HI}$ , що

зближаються, зображена з правого боку кривої. Якщо їх сумарна кінетична дорівнює або перевищує енергію активації зворотної реакції, активований комплекс може утворитися, а потім розкластися на  $H_2$  та  $I_2$ . Надлишок хімічної енергії, що вивільняється при розкладанні  $HI$ , ( $E_a$ ) передається утвореним молекулам  $H_2$  та  $I_2$  у вигляді кінетичної енергії.

## 6. Вплив каталізаторів на швидкість реакції

### Інформація

Суміш газоподібних водню і кисню може роками залишатися без видимих змін, і в ній не відбувається реакції утворення води. Але якщо внести до суміші невелику кількість платинової черні, вона вибухає –



Платина є *каталізатором* даної реакції. Як ми вже знаємо, каталізатор є такою речовиною, що прискорює досягнення термодинамічної рівноваги, але сама не витрачається в цьому процесі.

Каталізатор відіграє свою роль, змінюючи механізм або шлях реакції таким чином, щоб при цьому знизилася енергія активації.

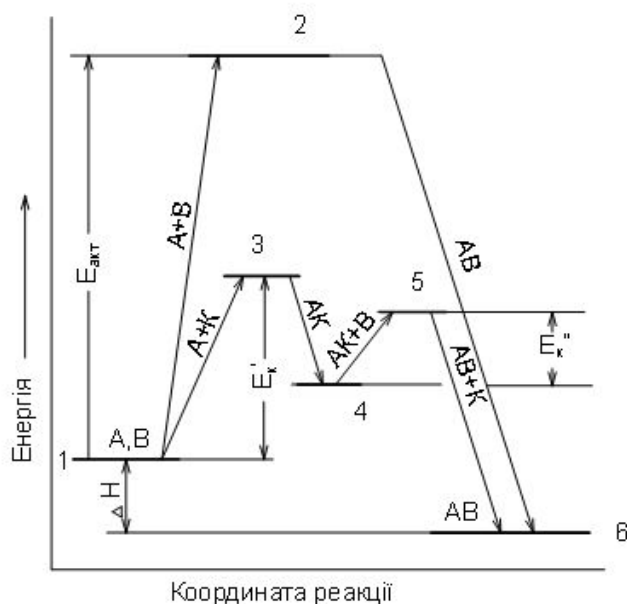


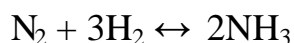
Рис.6.1. Енергетична діаграма дії каталізатора

Якщо енергія активації прямої реакції ( $E_k'$  на рис. 6.1) знижується на певну величину, енергія активації зворотної реакції ( $E_k''$  на рис. 6.1) повинна також знизитися на ту ж саму величину, щоб теплота реакції залишалася незмінною.

Каталізатор прискорює як пряму, так і зворотню реакції. Він не змінює умов рівноваги реакції, а впливає тільки на швидкість досягнення цієї рівноваги. На поверхні платиногого каталізатору молекули  $H_2$  дисоціюють на атоми. Ці атоми  $H$  потім набагато швидше реагують з молекулами  $O_2$ , з якими вони зустрічаються на поверхні металу, ніж молекули  $H_2$  реагують з молекулами  $O_2$  у газовій фазі.

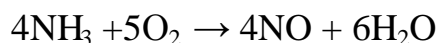
*Каталізом* називається явище збільшення швидкості реакції під дією речовин-каталізаторів, які, беручи участь у процесі, при його закінченні залишаються хімічно незмінними. На цей час більше 90% усіх нових процесів проводиться за участю каталізаторів. Найбільш промислово значущими каталітичними процесами є:

– синтез аміаку –



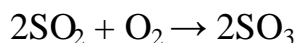
на каталізаторі із заліза з домішками оксидів  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ;

– окислювання аміаку –



на платиновому каталізаторі, що відіграє головну роль у процесі одержання нітратної кислоти та нітрогенвмісних мінеральних добрив;

– окислювання Сульфуру (II) оксид до Сульфуру (III) оксид –



на каталізаторі з  $V_2O_5$  у промисловому виробництві сульфатної кислоти.

Для оборотних реакцій каталізатор не впливає на значення константи рівноваги ( $K$ ), оскільки він однаково знижує енергію активації прямої та зворотної реакцій і тому *однаково* змінює швидкість прямої та зворотної реакцій. Каталізатор лише прискорює досягнення рівноваги, але не впливає на кількісний вихід продуктів реакції.

Дія каталізатора зводиться до зниження енергії активації за рахунок утворення проміжних нестійких асоціацій, що надалі розпадаються на продукти реакції з виділенням каталізатора у хімічно незмінному вигляді. На рис. 6.1 представлена зміна енергії системи без каталізатора  $K$  ( $A + B$

$\leftrightarrow AB$ ) та за участю каталізатора ( $A + K \leftrightarrow AK$ ,  $AK + B \leftrightarrow AB + K$ ).

Рівень 1 відповідає енергії суміші вихідних компонентів ( $A$ ,  $B$ ), рівень 2 - енергії активного комплексу при взаємодії без каталізатора. Різниця енергій цих рівнів є енергією активації прямої взаємодії  $E_{акт}$ .

Рівень 3 відповідає енергії активації комплексу, що утворився при взаємодії ( $A + K \leftrightarrow AK$ ). Рівень 4 відбиває енергію проміжної сполуки ( $AK$ ), причому ( $2-1 = E_k'$ ). Обмінне розкладання проміжної сполуки з компонентом ( $B$ ), що протікає через активний комплекс ( $AB$  - рівень 5) з енергією активації ( $5 - 4 = E_{AB}$ ), приводить до утворення продукту реакції ( $AB$ ) і виділення каталізатора ( $K$ ).

Якщо енергії активації ( $E_k'$ ) і ( $E_k''$ ) менше  $E_{акт}$ , то непрямий шлях із застосуванням каталізатора виявляється кінетично більш вигідним, ніж пряма взаємодія.

Усі каталізатори можна підрозділити на два типи - *гомогенні та гетерогенні*. При гомогенному каталізі усі взаємодії протікають в однорідному середовищі (у газовій або рідкій фазі). При гетерогенному каталізі каталізатор та реагуючі речовини знаходяться в різних фазах, і каталітична реакція протікає на межі розподілу фаз. При цьому каталізатор зазвичай буває твердим, і на його поверхні відбуваються всі проміжні взаємодії. Реагуючі речовини знаходяться в рідкій або газовій фазі.

### **Питання та відповіді**

1. Чи зміниться значення константи швидкості реакції ( $k$ ) при заміні одного каталізатора іншим?

1. Зміниться; 2. Не зміниться; 3. Для даної реакції  $k - const$ .

2. Чи залежить значення енергії активації реакції ( $E_{акт}$ ) у випадку гетерогенного каталізу від площі поверхні каталізатора та його структури?

1. Не залежить; 2. Залежить від площі поверхні та її структури;  
3. Залежить тільки від структури.

3. Пари спирту в суміші з повітрям (киснем) реагують настільки повільно, що цього майже не вдається помітити, а присутність платини настільки прискорює реакцію, що платина розігрівається до червоного розжарювання. Яке з припущень є більш правильним?

1. Pt вступає у реакцію з  $O_2$ ;
2. Pt вступає у реакцію зі спиртом;
3. Pt – гомогенний каталізатор;
4. Pt – гетерогенний каталізатор.

4. Поясніть (вказіть), у чому принцип дії каталізатора, користуючись кінетичними теоріями, викладеними в цьому параграфі.

1. Каталізатор не входить до складу активованого комплексу;
2. Каталізатор збільшує ентальпію активації;
3. Каталізатор знижує ентальпію активації;
4. Каталізатор змінює умови рівноваги реакції.

### *Доповнення та пояснення*

Однією з причин, що дозволяють каталізаторам змінювати швидкість протікання реакції, є зниження активаційного бар'єру.

Прикладом гомогенного каталізатора є оксид азоту  $NO_2$ , в присутності якого сильно прискорюється окислювання  $S(IV)$  у  $S(VI)$  в процесі одержання сульфатної кислоти.

Іноді каталізатором виявляється сам продукт реакції. У таких випадках ми маємо справу з *автокаталізом*. Наприклад, швидкість відновлення  $HNO_3$  зростає у присутності  $HNO_2$ , яка може бути одним з продуктів цієї реакції.

Гетерогенний каталіз відбувається на межі розподілу фаз – зазвичай на поверхні між твердою і рідкою або твердою і газовою фазами. У цьому випадку роль каталізатора полягає в тім, що він забезпечує наявність активних центрів, які сприяють протіканню реакції. Наприклад, крекінг нафти і виділення з його продуктів чистого бензину здійснюється у величезних масштабах за допомогою твердих каталізаторів (як тверді каталізатори, як правило, використовують речовини, що нагадують звичайну глину).

Деякі з найбільш ефективних твердих каталізаторів мають дуже велику поверхню внаслідок високої пористості або тому, що вони складаються з дрібних часточок. Каталізатори, які зазвичай використовують для крекінгу нафти, можуть мати настільки розвинену поверхню, що її площа досягає  $700 \text{ м}^2/\text{м}$ . Якби можна було випрямити поверхню 1 кг такого каталізатора в один суцільний шар, на ньому змогли б розміститися *150 футбольних полів*. От на якій поверхні твердого каталізатора протікають хімічні реакції.

Пори нікелевого каталізатора (нікель на кізельгурі), який використовується для гідрування рослинної олії, мають радіус всього  $25 \text{ \AA}$ , і

сумарний об'єм пір у 1 г цього каталізатора становить близько  $0,75 \text{ см}^3$ . Якщо укласти в один безперервний ряд усі пори, що є в 1г такого каталізатора, то вийде циліндр, довжина якого виявиться рівною відстані між Землею та Венерою, коли вони знаходяться найближче одна до одної (близько 40 млн км).

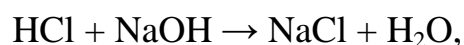
## Розділ II ХІМІЧНА РІВНОВАГА

### 7. Необоротні та оборотні реакції

#### І н ф о р м а ц і я

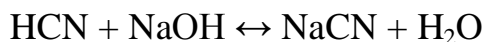
У попередньому розділі ми ознайомилися з тим, що в системі  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{HI}$  можуть протікати як пряма реакція –  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ , так і зворотна –  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftarrow 2\text{HI}$ . Оскільки кожна з них безперервно поставляє реагенти для реакції протилежного напрямку, жодна з цих реакцій не припиняється, тому що вся система в цілому знаходиться в динамічній рівновазі.

У багатьох випадках, як, наприклад, у реакції –



реакція протікає тільки в одному напрямку. Якщо ж спробувати провести реакцію  $\text{NaCl}$  з  $\text{H}_2\text{O}$ , то ніяких змін не виявиться. У подібних випадках говорять, що реакція кислоти з лугом є *необоротною*, тобто зворотний процес не йде, у всякому разі при кімнатній температурі.

Велика кількість реакцій є *оборотними*. Так, при нейтралізації лугом дуже слабкої ціанідної кислоти виявляється, що реакція до кінця не здійснюється, і розчин має сильно лужну реакцію. Це означає, що реакція



оборотна, тобто  $\text{NaCN}$  та  $\text{H}_2\text{O}$ , взаємодіючи одне з одним, частково переходять у вихідний стан. Для позначення таких реакцій використовують символ " $\leftrightarrow$ ".

Протягом прямої реакції її швидкість –

$$V_{\text{прям.}} \rightarrow k_{\text{прям.}} \cdot [\text{HCN}] \cdot [\text{NaOH}]$$

зменшується, тому що реагуючі речовини витрачаються, і їх концентрація зменшується.

Водночас з цим протікає зворотна реакція

$$V_{\text{звор.}} \rightarrow k_{\text{звор.}} \cdot [\text{NaCN}] \cdot [\text{H}_2\text{O}],$$



і її швидкість зростає, тому що за рахунок прямої реакції зростає концентрація продуктів реакції. Зрештою швидкості обох реакцій стають однаковими. Але навіть після вирівнювання швидкостей якась частина молекул HCN буде нейтралізуватися NaOH, але з такою ж самою швидкістю будуть утворюватися інші молекули HCN за реакцією NaCN з H<sub>2</sub>O, і в такий спосіб подальших змін у системі розчину не відбудеться. Це, без сумніву, і є тим, що ми називаємо *рівновагою*.

Цілком справедливим є зневажити швидкістю зворотної реакції на самому початку, коли вона дорівнює нулю, але ні в якому разі не можна зневажити нею при рівновазі, коли вона дорівнює швидкості прямої реакції.

Динамічний характер оборотних реакцій стає більш очевидним при розгляді констант швидкості для прямого та зворотного процесів.

Коли система досягає стану динамічної рівноваги, при якому швидкість прямої та зворотної реакції зрівнюються ( $V_{\text{прям.}} = V_{\text{звор.}}$ ), повинна виконуватися така рівність:

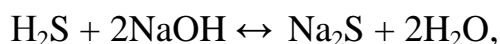
$$k_{\text{прям.}} \cdot [\text{HCN}] \cdot [\text{NaOH}] = k_{\text{звор.}} \cdot [\text{NaCN}] \cdot [\text{H}_2\text{O}].$$

Перетворюючи цю рівність таким чином, щоб при цьому концентрації продуктів реакції були в чисельнику дрібу, а концентрації реагентів у знаменнику, одержимо:

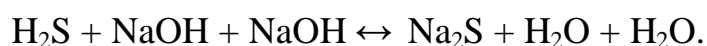
$$[\text{NaCN}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] / [\text{HCN}] \cdot [\text{NaOH}] = k_{\text{прям.}} / k_{\text{звор.}} = K.$$

Цим виразом визначається *константа рівноваги* - K. Вона дорівнює співвідношенню швидкості прямої та зворотної реакції. Її чисельне значення можна визначити з констант швидкостей відповідних реакцій.

У тих випадках, коли коефіцієнти в рівнянні реакції не дорівнюють одиниці, наприклад, –



воно являє собою скорочений запис рівняння:



З цього рівняння легко одержати вираз константи рівноваги –

$$K = [\text{Na}_2\text{S}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] / [\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{NaOH}] \cdot [\text{NaOH}] \text{ або}$$

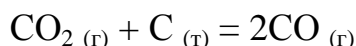
$$K = [\text{Na}_2\text{S}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 / [\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{NaOH}]^2.$$

Отже, кількісною характеристикою хімічної рівноваги служить *константа хімічної взаємодії* – K.

До виразу константи рівноваги входять *рівноважні концентрації*, тобто концентрації речовин у стані рівноваги. Константа рівноваги чисельно

характеризує співвідношення між рівноважними концентраціями продуктів реакції – (чисельник) та вихідних речовин – (знаменник). Чим більшою є константа рівноваги, тим повніше протікає реакція, тим більшим є вихід продуктів. При  $K \gg 1$  вихід продуктів реакції великий; при  $K \ll 1$  вихід продуктів реакції малий.

У випадку гетерогенних реакцій до виразу константи рівноваги так само, як і до виразу закону дії мас, входять концентрації тільки тих речовин, що знаходяться в газовій або в рідкій фазі. Наприклад, для реакції



константа рівноваги має вигляд:

$$K = [\text{CO}]^2 / [\text{CO}_2].$$

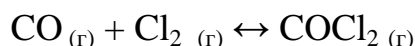
Величина константи рівноваги залежить від природи реагуючих речовин і температури. Від присутності каталізаторів вона не залежить, оскільки каталізатор змінює енергію активації прямої і зворотної реакції на ту ж саму величину (рис. 5.1), тому він однаково змінює швидкості прямої і зворотної реакцій і, отже, не впливає на величину константи рівноваги, на кількісний вихід продуктів реакції. Він може лише прискорити або уповільнити настання рівноваги.

### ***Питання та відповіді***

1. Яке з приведених тверджень відповідає якісній характеристиці хімічної рівноваги?

1. Концентрації всіх речовин у рівноважній системі є рівними.
2. Швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної реакції.
3. Швидкість прямої реакції є більшою за швидкість зворотної реакції.
4. Швидкість зворотної реакції є більшою за швидкість прямої реакції.

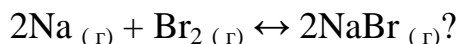
2. Рівновага хімічної реакції



встановилася, коли концентрації речовин в системі дорівнюють –  $[\text{CO}] = 0,3$  моль/л,  $[\text{Cl}_2] = 0,4$  моль/л,  $[\text{COCl}_2] = 6$  моль/л. Визначити константу рівноваги.

1. 50.
2. 1,25.
3. 0,2.
4. 2,15.

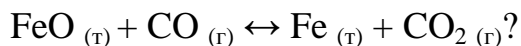
3. Який з приведених виразів відповідає константі рівноваги для реакції



1.  $K = [\text{NaBr}] / [\text{Na}]^2$ ;                      2.  $K = [\text{NaBr}]^2 / [\text{Na}]^2 \cdot [\text{Br}_2]$ ;

3.  $K = 1 / [\text{Br}_2] \cdot [\text{Na}]^2$ ;                      4.  $K = -1 \cdot [\text{Na}]^2 \cdot [\text{NaBr}]$ .

4. Який з приведених виразів можна прирівняти, згідно із законом діючих мас, до константи гетерогенного процесу



1.  $K = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}$ .    2.  $K = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]}$ .    3.  $K = \frac{[\text{Fe}] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{FeO}] \cdot [\text{CO}]}$ .    4.  $K = \frac{[\text{FeO}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{Fe}] \cdot [\text{CO}_2]}$ .

### *Доповнення та пояснення*

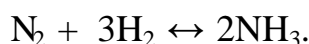
В міру протікання оборотної реакції вихідні речовини витрачаються, і їх концентрації падають, внаслідок чого зменшується швидкість прямої реакції. Одночасно з'являються продукти реакції, і їх концентрація зростає. Внаслідок цього починає йти зворотна реакція, причому її швидкість поступово збільшується. Коли швидкості прямої та зворотної реакцій стають однаковими, настає хімічна рівновага – стійкий стан системи. У момент рівноваги концентрації взаємодіючих речовин є постійними.

При постійній температурі константа рівноваги є постійною величиною, яка показує той стан між концентраціями продуктів реакції (чисельник) та вихідних речовин (знаменник), що встановлюється при рівновазі.

У гетерогенних системах, якщо в реакції беруть участь тверді речовини, до виразу константи рівноваги входять тільки концентрації речовин, що знаходяться в рідкій або газоподібній фазі, тому що поверхневі концентрації твердих речовин залишаються постійними.

Константа рівноваги є постійною при даній температурі величиною – вона не залежить від тривалості процесу, концентрації речовин, тиску в системі, присутності каталізатора.

Розглянемо оборотну реакцію



Вираз константи рівноваги цієї реакції, отриманий безпосередньо з її стехіометричного рівняння, має вигляд

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}]^3}.$$

При 300°C і тиску 300 атм значення константи рівноваги  $K$  приблизно дорівнює 9. Якщо реакція починається за наявності 1 моль  $\text{N}_2$  і 3 моль  $\text{H}_2$  в

одиниці об'єму, то концентрація цих речовин внаслідок протікання прямої реакції поступово зменшується (рис.7.1) незалежно від того, протікає в одну чи кілька стадій.

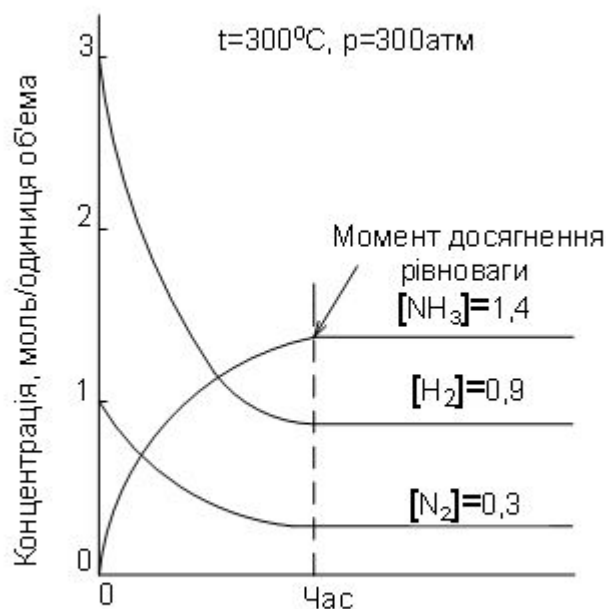


Рис.7.1. Зміна концентрації реагентів та продуктів реакції синтезу аміаку

У початковий момент швидкість зворотної реакції дорівнює нулю, але в міру того, як все більша і більша кількість Нітрогену та Гідрогену з'єднуються між собою з утворенням аміаку, швидкість зворотної реакції поступово зростає. Однак зміна швидкості прямої та зворотної реакції відбувається не нескінченно довго, і, коли мине певний час, вони зрівнюються. У стані рівноваги в одиниці об'єму реакційної суміші присутні 0,3 моль  $\text{N}_2$ , 0,9 моль  $\text{H}_2$  та 1,4 моль  $\text{NH}_3$ . Хоча при рівновазі швидкості прямої та зворотної реакції зрівнюються, це не означає, що в системі знаходяться рівні кількості реагентів і продуктів. Величина константи рівноваги  $K$  показує, наскільки просунулася реакція, досягнувши стану рівноваги.

## 8. Розрахунок константи рівноваги, вихідних та рівноважних концентрацій

### І н ф о р м а ц і я

У даному підрозділі розглядаються приклади розв'язання типових задач за участю систем, які знаходяться в стані хімічної рівноваги. Стан рівноваги між взаємодіючими речовинами, що утворюють продукти хімічної реакції, відрізняється незмінюваністю в часі рівноважних концентрацій речовин. При розв'язанні задач слід, у необхідних випадках, звертатися до підрозділу 6.

*Приклад 8.1.* При стані рівноваги системи –



Концентрації речовин, що беруть участь у реакції, дорівнюють:  $[\text{H}_2]=0,5$  моль/л;  $[\text{Br}_2] = 0,1$  моль/л ;  $[\text{HBr}] = 1,6$  моль/л. Знайти константу рівноваги реакції та вихідні концентрації  $\text{H}_2$  та  $\text{Br}_2$ .

*Рішення.* Константа рівноваги даної реакції виражається рівнянням

$$K = [\text{HBr}]^2 / [\text{H}_2] [\text{Br}_2].$$

Підставляючи в нього дані прикладу, одержимо:

$$K = (1,6)^2 / 0,5 \cdot 0,1 = 51,2.$$

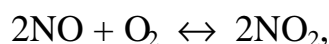
Для знаходження вихідних концентрацій  $\text{H}_2$  та  $\text{Br}_2$  врахуємо, що, відповідно

до рівняння реакції (8.1), з 1 моль  $\text{H}_2$  та 1 моль  $\text{Br}_2$  утвориться 2 моль  $\text{HBr}$ . Оскільки за умовами задачі в кожному літрі системи утворилося 1,6 моль  $\text{HBr}$ , при цьому було витрачено  $1,6/2 = 0,8$  моль  $\text{H}_2$  та 0,8 моль  $\text{Br}_2$ . Таким чином, шукані вихідні концентрації дорівнюють:

$$[\text{H}_2]_0 = [\text{H}_2]_{\text{рівн.}} + [\text{H}_2]_{\text{витр}} = 0,5 + 0,8 = 1,3 \text{ моль/л}$$

$$[\text{Br}_2]_0 = [\text{Br}_2]_{\text{рівн.}} + [\text{Br}_2]_{\text{витр}} = 0,1 + 0,8 = 0,9 \text{ моль/л.}$$

*Приклад 8.2.* Обчислити рівноважні концентрації для оборотної реакції



якщо вихідні концентрації були:  $[\text{NO}] = 0,20$  моль/л;  $[\text{O}_2] = 0,28$  моль/л. Рівновага встановилася, коли 80%  $\text{NO}$  прореагувало. Знайти константу рівноваги.

*Рішення.* Відповідно до умови задачі, до реакції вступило 80% первісної кількості  $\text{NO}$ , тобто

$$[\text{NO}]_{\text{витр}} = 0,2 \cdot 80 / 100 = 0,16 \text{ моль/л.}$$

За рівнянням реакції на кожні 2 моля NO витрачається 1 моль O<sub>2</sub>, причому утвориться 2 моля NO<sub>2</sub>. Отже, на 0,16 моль NO до реакції вступило 0,16/2 = 0,08 моль O<sub>2</sub> і утворилося 0,16 моль NO<sub>2</sub>. Таким чином, шукані рівноважні концентрації становлять:

$$[\text{NO}]_{\text{рівн.}} = [\text{NO}]_0 - [\text{NO}]_{\text{витр.}} = 0,20 - 0,16 = 0,04 \text{ моль/л};$$

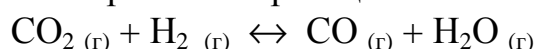
$$[\text{O}_2]_{\text{рівн.}} = [\text{O}_2]_0 - [\text{O}_2]_{\text{витр.}} = 0,28 - 0,08 = 0,2 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NO}_2]_{\text{рівн.}} = 0,16 \text{ моль/л.}$$

Підставимо ці значення до виразу константи рівноваги реакції і визначимо її величину.

$$K = [\text{NO}_2]^2 / [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = (0,16)^2 / (0,04)^2 \cdot (0,2) = 3,2 \cdot 10^{-4}.$$

*Приклад 8.3.* Константа рівноваги реакції



дорівнює 1. Вихідні концентрації: [CO<sub>2</sub>] = 3 моль/л; [H<sub>2</sub>] = 5 моль/л. Знайти рівноважні концентрації всіх присутніх у реакції речовин.

*Рішення.* Відповідно до рівняння реакції, до моменту рівноваги утворилася однакова кількість моль CO і H<sub>2</sub>O. Припустимо, що утворилося n молів кожного з них –

$$[\text{CO}]_{\text{рівн.}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{рівн.}} = n \text{ моль/л.}$$

Тоді рівноважні концентрації CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub> складуть:

$$[\text{CO}_2]_{\text{рівн.}} = (3 - n) \text{ моль/л}; \quad [\text{H}_2]_{\text{рівн.}} = (5 - n) \text{ моль/л.}$$

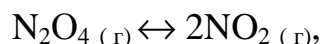
Підставимо ці значення і значення K до виразу константи рівноваги реакції:

$$K = [\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] / [\text{CO}_2] [\text{H}_2]; \quad 1 = n^2 / (3 - n) \cdot (5 - n).$$

Звідки n = 2. Таким чином, шукані рівноважні концентрації дорівнюють: [CO<sub>2</sub>]<sub>рівн.</sub> = 3 - 2 = 1 моль/л, а [H<sub>2</sub>]<sub>рівн.</sub> = 5 - 2 = 3 моль/л.

### ***Питання та відповіді***

1. Знайти константу рівноваги реакції –



якщо вихідна концентрація N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> складає 0,8 моль/л, а до настання рівноваги продисоціювало 50% N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

1. (0,625);      2. (1,6);      3. (2);      4. (0,5).

2. При стані рівноваги в системі N<sub>2</sub> (г) + 3H<sub>2</sub> (г) ↔ 2NH<sub>3</sub> (г) концентрації речовин, що беруть участь у реакції, дорівнюють: [N<sub>2</sub>] = 3 моль/л; [H<sub>2</sub>] = 9 моль/л; [NH<sub>3</sub>] = 4 моль/л. Визначити вихідні концентрації N<sub>2</sub> та H<sub>2</sub>.

1. [N<sub>2</sub>] = 5 моль/л; [H<sub>2</sub>] = 15 моль/л;      2. [N<sub>2</sub>] = 2 моль/л; [H<sub>2</sub>] = 6 моль/л;  
3. [N<sub>2</sub>] = 7 моль/л; [H<sub>2</sub>] = 13 моль/л;      4. [N<sub>2</sub>] = 1 моль/л; [H<sub>2</sub>] = 3 моль/л.

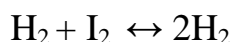
3. Реакція між речовинами А і В виражається рівнянням:



Початкові концентрації складають (становлять):  $[A] = 3$  моль/л;  $[B] = 5$  моль/л. Константа рівноваги дорівнює 1. Знайти рівноважні концентрації всіх речовин, що беруть участь у реакції.

1.  $[A] = 1$  моль / л;  $[B] = 3$  моль / л;  $[C] = 2$  моль / л;  $[D] = 2$  моль / л;
2.  $[A] = 5$  моль / л;  $[B] = 7$  моль / л;  $[C] = 2$  моль / л;  $[D] = 2$  моль / л;
3.  $[A] = 2$  моль / л;  $[B] = 2$  моль / л;  $[C] = 2$  моль / л;  $[D] = 2$  моль / л;
4.  $[A] = 6$  моль / л;  $[B] = 10$  моль/л;  $[C] = 2$  моль / л;  $[D] = 2$  моль / л;

4. Константа рівноваги реакції



При певній температурі дорівнює 50. Скільки молів  $H_2$  треба взяти на 1 моль/л  $I_2$ , щоб 75% останнього перетворилося на  $HI$ ?

1.  $[H_2] = 0,12$  моль/л
2.  $[H_2] = 8,3$  моль/л
3.  $[H_2] = 0,18$  моль/л
4.  $[H_2] = 0,26$  моль/л.

### **Д о п о в н е н н я   т а   п о я с н е н н я**

*Приклад 8.1.* Відповідно до умови задачі, до реакції вступило 50% первісної кількості речовини ( $N_2O_4$ ). Необхідно розрахувати, яку долю (частку) первісної кількості його становить 50%, що відповідає в даному випадку рівноважній концентрації цієї речовини Рівноважна концентрація продуктів реакції ( $NO_2$ ) визначається стехіометричним рівнянням (з 1 моля  $N_2O_4$  утвориться 2 молі  $NO_2$ ) і становить:  $[N_2O_4]_{\text{рівн.}} = 2[NO_2]_{\text{рівн.}}$ . Шукана константа рівноваги знаходиться як співвідношення між рівноважними концентраціями продуктів реакції (чисельник) та вихідних речовин (знаменник) у ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам рівняння.

*Приклад 8.2.* Оскільки  $NH_3$  є продуктом реакції і утворився з  $N_2$  та  $H_2$ , то рівноважна концентрація  $NH_3$  вказує на витрачену кількість  $N_2$  та  $H_2$ , відповідно до коефіцієнтів реакції. Тоді й шукані вихідні концентрації  $N_2$  та  $H_2$  визначаються алгебраїчним підсумовуванням їх рівноважної та витраченої концентрацій:

$$[N_2]_0 = [N_2]_{\text{рівн.}} + [N_2]_{\text{витр.}}$$

$$[H_2]_0 = [H_2]_{\text{рівн.}} + [H_2]_{\text{витр.}}$$

*Приклад 8.3.* Через те, що до моменту рівноваги утворилася однакова кількість молів речовин С та Д, можна позначити рівноважну концентрацію кожної з них через  $n$  (моль/л)

$$[C]_{\text{рівн.}} = [D]_{\text{рівн.}} = n.$$

Тоді рівноважні концентрації речовин А та В складуть

$$[A]_{\text{рівн.}} = [A]_0 - n; \quad [B]_{\text{рівн.}} = [B]_0 - n.$$

Для знаходження  $n$  необхідно до формули, що відповідає константі рівноваги, підставити ці значення, значення  $K$  та розв'язати рівняння відносно  $n$ . Одержане чисельне значення  $n$  підставляється до вище приведених рівнянь, і з них знаходяться шукані рівноважні концентрації речовин.

*Приклад 8.4.* Відповідно до умови задачі, вступило до реакції 75%, тобто  $75/100$  первісної кількості  $I_2$  (моль/л). Витрачена кількість  $I_2$  вказує на рівноважну концентрацію  $HI$  у відповідності до стехіометрії реакції (з 1 моля  $I_2$  утвориться 2 моля  $HI$ )

$$[H]_{\text{рівн.}} = 2[I_2]_{\text{витр.}}$$

Рівноважна концентрація  $I_2$  знаходиться шляхом алгебраїчної різниці між первісною та витраченою концентраціями  $I_2$ ;

$$[I_2]_{\text{рівн.}} = [I_2]_0 - [I_2]_{\text{витр.}}$$

Підставляючи ці значення та значення  $K$  до виразу константи рівноваги, знаходимо шукану концентрацію  $H_2$ .

## **9. Зсув хімічної рівноваги. Принцип Ле Шательє. Вплив концентрації реагуючих речовин на рівновагу реакції**

### ***І н ф о р м а ц і я***

Хімічна рівновага зберігається тільки за постійних умов. При зміні умов протікання реакції швидкість прямого та зворотного процесів змінюється, і хімічна рівновага порушується. При цьому швидкість однієї реакції становиться більш ніж протилежної. Цей стан метастабільний і його перехід до рівноважного стану пов'язан зі зменшенням швидкості більш швидкої реакції та збільшенням швидкості протилежної реакції допоки знову не встановиться рівновага при інших значеннях рівноважних концентрацій. Процес переходу від одного рівноважного стану до нової рівноваги, викликаний зміною швидкості прямої та зворотної реакцій, називається зміщенням або *зсувом рівноваги*.

Напрямок зсуву хімічної рівноваги підпорядковується *принципу Ле Шательє (1887 р.): якщо систему, яка знаходиться в рівновазі, піддати*



якому-небудь впливу, рівновага зміститься в такому напрямку, що вплив, який мав місце, зменшиться. Найбільше значення мають випадки порушення рівноваги внаслідок зміни концентрації якої-небудь з речовин, що беруть участь у рівновазі, зміни тиску або температури, які є окремими випадками загального принципу Ле Шательє стосовно до хімічних рівноваг.

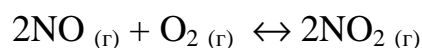
Нижче розглядається кожний з окремих випадків порушення рівноваги.

Вплив концентрації реагуючих речовин на рівновагу реакції:

–при збільшенні концентрації якої-небудь з речовин, що знаходяться в рівноважній системі, рівновага зміщується у бік витрати цієї речовини;

–при зменшенні концентрації якої-небудь з речовин рівновага зміщується у бік утворення цієї речовини.

*Наприклад, у рівноважній системі*



збільшення  $[\text{NO}]$ , а також збільшення  $[\text{O}_2]$  приводить до тимчасового збільшення швидкості прямої реакції в порівнянні зі швидкістю зворотної реакції, що викликає зсув рівноваги у бік реакції, що знижує  $[\text{NO}]$  та  $[\text{O}_2]$ , тобто у бік витрати цих речовин.

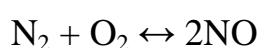
Зменшення  $[\text{NO}_2]$  супроводжується тимчасовим зменшенням швидкості зворотної реакції в порівнянні зі швидкістю прямої реакції, що приведе до зсуву рівноваги у бік реакції, яка підвищує  $[\text{NO}_2]$ , тобто у бік утворення цієї речовини.

Такий самий висновок впливає з розгляду константи рівноваги цієї реакції

$$K = [\text{NO}_2]^2 / [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

Збільшення  $[\text{NO}]$  та  $[\text{O}_2]$  (збільшення знаменника) повинно привести до збільшення  $[\text{NO}_2]$  (збільшення чисельника), тому що значення  $K$  повинно залишатися постійним. Реакція піде в напрямку утворення  $\text{NO}_2$ , що викликає зсув рівноваги у бік прямої реакції.

*Приклад 9.1.* Константа рівноваги  $K$  реакції



при певній температурі дорівнює 0,40. Визначити напрямок процесу, якщо концентрації речовин у системі дорівнюють:  $[\text{N}_2] = 0,40$  моль/л;  $[\text{O}_2] = 0,90$  моль/л;  $[\text{NO}] = 0,60$  моль/л.

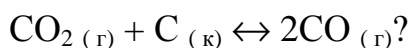
*Рішення 9.1.* До формули для розрахунку константи рівноваги підставимо задані концентрації, визначимо їх відношення та порівняємо зі значенням константи рівноваги

$$K = [\text{NO}]^2 / [\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2] = 0,36 / 0,40 \cdot 0,9 = 1,0.$$

Виходить, в системі немає рівноваги. Оскільки константа рівноваги  $K = 0,4$  та повинна залишатися постійною при даній температурі, реакція піде переважно в напрямку утворення  $\text{N}_2$  та  $\text{O}_2$  (збільшення знаменника), тобто в напрямку зворотної реакції.

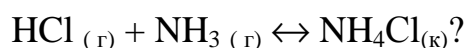
### ***Питання та відповіді***

1. Зміною концентрації яких реагуючих речовин можна зсунути управо рівновагу реакції



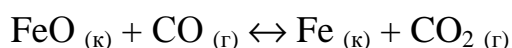
1. Збільшити  $[\text{CO}_2]$ ; зменшити  $[\text{CO}]$ .
2. Зменшити  $[\text{CO}_2]$ ; збільшити  $[\text{CO}]$ .
3. Збільшити  $[\text{C}]$ .
4. Збільшити  $[\text{CO}_2]$ ; збільшити  $[\text{CO}]$ .

2. Як впливає збільшення об'єму, що займають гази, на рівновагу реакції



1. Зміститься у бік прямої реакції.
2. Зміститься у бік зворотної реакції.
3. Не впливає на рівновагу.

3. Константа рівноваги реакції



при певній температурі дорівнює 0,5. Визначити напрямок процесу, якщо концентрації речовин у системі дорівнюють:  $[\text{CO}] = 0,5$  моль/л;  $[\text{CO}_2] = 0,2$  моль/л.

1. У бік прямої реакції.
2. У бік зворотної реакції.
3. У системі стан рівноваги.

4. Рівновага реакції  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  встановилася при таких концентраціях речовин:  $[\text{CO}] = 0,5$  моль/л;  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,5$  моль/л;  $[\text{CO}_2] = 0,75$  моль/л;  $[\text{H}_2] = 2$  моль/л. Визначити напрямок процесу, якщо взяти концентрації речовин, відповідно: 2 моль/л; 1 моль/л; 2 моль/л; 3 моль/л.

1. У бік прямої реакції.
2. У бік зворотної реакції.
3. У системі стан рівноваги.

## *Доповнення та пояснення*

У стані хімічної рівноваги швидкість прямої реакції рівняється швидкості зворотної реакції. Збільшення концентрації однієї з вихідних речовин або видалення із системи одного з продуктів реакції приводить до тимчасової нерівності: швидкість прямої реакції зростає. Відповідно до закону дії мас, що викликає зсув рівноваги у бік прямої реакції (управо).

Збільшення об'єму газової суміші приводить до того, що концентрація кожної з реагуючих газоподібних речовин зменшиться, що приведе до зменшення швидкості реакції за участю цих речовин і спричинить зсув рівноваги в напрямку зворотної реакції.

Необхідно до формули для розрахунку константи рівноваги підставити задані концентрації, знайти їх відношення та порівняти зі значенням константи рівноваги. Якщо відношення заданих концентрацій виявиться меншим за константу рівноваги, то рівновага відсутня, і процес протікає переважно в напрямку утворення продуктів реакції (збільшується чисельник), тобто в напрямку прямої реакції. У протилежному випадку – у напрямку зворотної реакції. Константа рівноваги при даній температурі є постійною величиною.

Якщо відношення заданих концентрацій виявиться рівним константі рівноваги – система знаходиться в стані рівноваги.

## **10. Вплив тиску на рівновагу реакції**

### *І н ф о р м а ц і я*

Вплив тиску на рівновагу хімічної реакції здійснюється шляхом зменшення або збільшення об'єму системи, що містить газоподібні речовини. Збільшення тиску в реакційній системі приводить до зменшення об'єму системи, тобто збільшення концентрації реагуючих газоподібних речовин, до збільшення швидкості хімічної реакції.

Якщо число реагуючих молів газів вихідної речовини дорівнює числу молів газів продуктів реакції, наприклад,  $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{r})}$ , зміна тиску не зміщає рівноваги реакції, тому що співвідношення концентрацій кінцевих та вихідних речовин не змінюється при збільшенні тиску.



## *Доповнення та пояснення*

Якщо реакція протікає зі зменшенням числа газоподібних молекул, то, відповідно до принципу Ле Шательє, підвищення тиску викликає зсув рівноваги в напрямку утворення речовин, що займають менший об'єм, у бік зменшення числа молів газів.

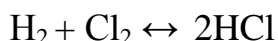
Якщо протікання реакції не супроводжується зміною загального числа молів, то зміна тиску в системі не зсуває рівноваги реакції.

Якщо реакція протікає зі збільшенням загального числа молів газів, то підвищення тиску в системі викликає зсув рівноваги реакції, що приводить до зниження тиску.

### **11. Вплив температури на рівновагу реакції**

#### *І н ф о р м а ц і я*

Підвищення температури зміщує рівновагу у бік одержання продуктів, які утворюються за ендотермічною реакцією. Тому воно приводить до зміни величини  $K_{\text{рівн}}$ . Наприклад, константа рівноваги для реакції



змінюється у залежності від температури таким чином:

Температура, К	$K_{\text{рівн}}$
300	$3,2 \cdot 10^{16}$
600	$2,5 \cdot 10^8$
900	$5,5 \cdot 10^5$

Отже, підвищення температури зміщує рівновагу вліво, як це видно по зменшенню величини  $K_{\text{рівн}}$ , і на підставі цього можна зробити висновок, що пряма реакція є екзотермічною. Відзначимо, що підвищення температури приводить до зростання швидкості як прямої, так і зворотної реакцій, не зважаючи на те, чи є результуючим ефектом виділення або поглинання тепла. Однак зростання швидкості ендотермічної реакції виявляється значно більшим, тому що при високих температурах створюються більш високі рівноважні концентрації продуктів, які утворюються в результаті ендотермічного процесу. При зниженні температури є справедливими протилежні міркування.

Тут доречно ще раз відзначити, що уведення до рівноважної суміші каталізатора не змінює рівноважних концентрацій реагентів та продуктів.

Слід нагадати, що каталізатор рівною мірою знижує енергії активації як для прямої, так і для зворотної реакції (див. рис.6.1). Каталізатор тільки зменшує час, необхідний для досягнення рівноваги у вихідній системі із заданими концентраціями реагентів та продуктів, але ніяк не впливає на виникаючі у результаті рівноважні концентрації.

### ***Питання та відповіді***

1. У якому напрямку буде зміщено рівновагу ендотермічної реакції при нагріванні?

1. У бік зворотної реакції.
2. У бік прямої реакції.
3. Зміщення не відбудеться.

2. Який з вказаних впливів приведе до зміщення рівноваги реакції?



1. Збільшення реакційного об'єму.
2. Стиснення реакційного об'єму.
3. Уведення каталізатора.
4. Нагрівання.

3. У якому напрямку зміщується рівновага екзотермічної реакції при її охолодженні?

1. У бік зворотної реакції.
2. Зміщення не відбудеться.
3. У бік прямої реакції.

4. Як впливає підвищення температури на величини рівноважних концентрацій продуктів в ендотермічних реакціях?

1. Створюються більш високі концентрації.
2. Створюються більш низькі концентрації.
3. Рівноважні концентрації не змінюються.

### ***Доповнення та пояснення***

При проведенні хімічних реакцій у промислових умовах на хімічну рівновагу впливають комплексно, змінюючи температуру, тиск та вводячи каталізатори. Прикладом цього може бути процес синтезу аміаку. У цьому випадку принцип Ле Шательє вельми наочно ілюструється залежністю виходу аміаку у процесі Габера від температури, тиску та введення каталізатора.

Рівноважна реакція



є екзотермічною у прямому напрямку і протікає зі зменшенням числа молекул у газовій фазі. Отже, найбільший вихід аміаку можна одержати при низьких температурах та високих тисках.

#### Вихід аміаку у реакції при різному тиску

Температура, °C	Вихід, %				
	200атм	400атм	600атм	800атм	1000атм
200	90	96	97	98	99
300	64	76	82	88	92
400	39	55	65	73	80
500	20	32	43	51	57
600	8	16	24	28	32
700	4	9	12	15	16

Може видатися, що ідеальними умовами для синтезу аміаку є 200°C та 1000атм, але, щоб досягнути рівноваги при такій низькій температурі, потрібен такий довгий час, що доводиться дещо пожертвувати виходом заради підвищення швидкості реакції. У промисловості процес одержання аміаку здійснюється при 450°C із використанням оксиду заліза як каталізатора.

## Відповіді на питання контролюючих частин підрозділів

Номери підрозділів	Номери вірних відповідей			
	1	2	3	4
1	3	2	4	2
2	3	2	2	2
3	2	3	1	2
4	2	2	4	3
5	3	1	4	3
6	1	2	4	3
7	2	1	2	2
8	2	1	1	3
9	1	2	1	2
10	1	3	1	4
11	2	4	3	2

### Література

1. Общая и неорганическая химия, т.1, Теоретические основы химии. Под ред. Воробьева А.Ф. – М.: Академкнига, 2004. – 317 с.
2. Горбунов А.И., Гуров А.А., Филипов Г.Г., Шаповал В.Н., Теоретические основы общей химии. – М.: Изд-во МГТУ им. Баумана, 2001. – 719 с.
3. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии, т.3. – М.: Мир, 1982. – 652 с.
4. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия. – М.: Мир, 1984.– 480 с.
5. Слейбо У., Персон Т. Общая химия. – М.: Мир, 1979. – 550 с.
6. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1997. – 527 с.



## Зміст

Вступ .....	3
Розділ I Хімічна кінетика	
1. Швидкість хімічних реакцій .....	4
2. Закон діючих мас. Порядок реакції .....	10
3. Результати зіткнень часток. Теорія і практика .....	16
4. Вплив температури на швидкість реакції .....	21
5. Енергія активації хімічних реакції .....	24
6. Вплив каталізаторів на швидкість реакції .....	28
Розділ II Хімічна рівновага	
7. Необоротні та оборотні реакції .....	32
8. Розрахунок константи рівноваги, вихідних та рівноважних концентрацій .....	37
9. Зсув хімічної рівноваги. Принцип Ле Шательє. Вплив концентрації реагуючих речовин на рівновагу реакції .....	40
10. Вплив тиску на рівновагу реакції .....	43
11. Вплив температури на рівновагу реакції .....	45
Відповіді на питання контролюючих частин підрозділів .....	48
Література.....	48

Підписано до друку 14.10.08. Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Папір друк. Друк плоский.  
Облік.- вид. арк. 2,88. Умов. друк. арк. 2,84. Тираж 100 пр. Замовлення №

Національна металургійна академія України  
49600, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна, 4

---

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ