

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

**«Кінетика і термодинаміка процесів основного органічного і
нафтохімічного синтезу»**

Практикум

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для студентів,
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»,
спеціалізацією «Хімічні технології органічних речовин»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2018

«Кінетика і термодинаміка процесів основного органічного і нафтохімічного синтезу» Практикум [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології органічних речовин»/ КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: І. А. Левандовський,. – Електронні текстові данні (1 файл: 819,96 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 113 с.

Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № X від DD.MM.YYYY р.) за поданням Вченої ради Хіміко технологічного факультету (протокол № 1 від 29.01.2018 р.)

Електронне мережне навчальне видання

«Кінетика і термодинаміка процесів основного органічного і нафтохімічного синтезу» Практикум

Укладачі: *Левандовський Ігор Анатолійович, к.х.н.*

Відповідальний редактор *Вівденко Ганна Костянтинівна*

Рецензенти: *Лінючева Ольга Володимирівна, д.т.н., проф..*

Електронне мережне навчальне видання призначене для виконання лабораторних робіт з дисципліни «Кінетика і термодинаміка процесів основного органічного і нафтохімічного синтезу», що викладається згідно з учбовим планом магістерської підготовки хіміко-технологічного факультету. Дана дисципліна призначена для ознайомлення майбутніх фахівців хімічної промисловості з науковими основами сучасних технологічних процесів та практики каталітичних процесів; сучасних технологій каталітичних виробництв промислового органічного синтезу; розуміння основних принципів побудови оптимальних за організацією технологічних схем виробництва. Метою вивчення цієї дисципліни є забезпечення студентів необхідними базовими навичками з основ хімічної термодинаміки та законів хімічної кінетики, розуміння принципів та законів хімічної і фазової рівноваги, взаємопереходу енергії системи в механічну, хімічну, теплову, електричну роботу, методів визначення параметрів, характеристик, властивостей гомогенних і гетерогенних систем, розчинів електrolітів і неелектrolітів, які вони зможуть використовувати в подальшому процесі навчання.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018

«Кінетика і термодинаміка процесів основного органічного і нафтохімічного синтезу. Практикум»: для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації хімічні технології органічних речовин усіх форм навчання / Уклад. І.А. Левандовський, - К: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018.- 113 с.

Гриф надано Вченою радою
КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол № ____ від _____ 201_ р.)

«Кінетика і термодинаміка процесів основного органічного і нафтохімічного синтезу Практикум» призначений до практичних робіт студентами усіх форм навчання спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

ЕЛЕКТРОННИЙ АНАЛОГ ДРУКОВАНОГО ВИДАННЯ

«Кінетика і термодинаміка процесів основного органічного і нафтохімічного синтезу»

ПРАКТИКУМ

до практичних занять з кредитного модуля «Кінетика і термодинаміка процесів основного органічного і нафтохімічного синтезу» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» усіх форм навчання

Вступ

Даний посібник містить розбиту по темах теорію даної дисципліни з прикладами вирішення задач та самими задачами, які виконуються студентами, що навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». Робота виконується в рамках практикуму, який відповідає програмі кредитного модуля «Кінетика і термодинаміка процесів основного органічного і нафтохімічного синтезу».

Практикум з даного кредитного модуля дає змогу студентам краще засвоїти першу частину теоретичного матеріалу кредитного модулю та здобути практичні навички досліджень в цій галузі.

Робота студента над учбовим матеріалом із дисципліни містить такі види роботи: вивчення матеріалу по підручниках та навчальних посібниках, відвідування лекцій, виконання лабораторних робіт та написання реферату та письмового екзамену. Під час підготовки до виконання практичних робіт студенти повинні опрацювати відповідні розділи теоретичного курсу з хімічної кінетики, розглянути приклади вирішення завдань та виконати завдання для самостійної підготовки і перевірити їх з наведеними відповідями.

Представлені матеріали мають за мету закріплення знань та набуття вміння застосовувати навички, отримані у процесі вивчення даної дисципліни.

ЗМІСТ

Розділ 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ.....	5
1.1 Основні поняття.....	5
1.2 Експериментальні методи вивчення кінетики хімічних реакцій.....	13
1.3 Приклади розв'язку задач.....	16
1.4 Задачі для самостійного вирішення.....	19
Розділ 2. РОЗРАХУНОК КІНЕТИЧНИХ КОНСТАНТ ОДНОСТОРОННІХ РЕАКЦІЙ ДЕЯКИХ ПОРЯДКІВ ЗА ДОСЛІДНИМИ ДАНИМИ.....	26
2.1. Кінетика односторонніх реакцій в закритих системах.....	26
2.2 Кінетика хімічних реакцій у відкритих системах.....	27
2.2.1 Кінетика хімічних реакцій в реакторі ідеального змішування.....	29
2.2.2 Кінетика хімічних реакцій в реакторі ідеального витіснення.....	34
2.3 Приклади розв'язку задач.....	37
2.4 Задачі для самостійного вирішення.....	43
Розділ 3. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЇ.....	50
3.1 Інтегральні методи визначення порядку реакції.....	52
3.2 Диференціальні методи визначення порядку реакції.....	52
3.3 Приклади розв'язку задач.....	54
3.4 Задачі для самостійного вирішення.....	67
Розділ 4. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ...93	
4.1 Вплив температури на швидкість хімічної реакції.....	93
4.2 Приклади розв'язку задач.....	94
4.3 Задачі для самостійного вирішення.....	97
Список літератури	104
Додаток А.....	105

Розділ 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

1.1 Основні поняття

Хімічна кінетика – це наука про закономірності протікання хімічних реакцій в часі і механізми цих реакцій.

1. Швидкістю утворення і-го компонента (r_i) називається зміна кількості цієї речовини в одиницю часу в одиниці простору:

$$r_i = \frac{1}{R} \frac{dn_i}{dt} \quad (1.1)$$

де R – величина реакційного простору, dn_i – зміна кількості молей і-го компонента.

Якщо реакція гомогенна і протікає в об'ємі, то реакційним простором є об'єм ($R \equiv V$). Якщо реакція гетерогенна і протікає на межі фаз, то реакційним простором є поверхня ($R \equiv S$).

Замкнена система не обмінюється речовиною з навколишнім середовищем, але може обмінюватися енергією (теплотою і/або роботою). Замкненій системі в хімічній технології відповідає скінченний процес, наприклад, в чанах чи автоклавах, коли об'єм системи під час реакції не змінюється, при цьому $c_i = \frac{n_i}{V}$. Тоді замість (1.1) отримаємо:

$$r_i = \frac{dc_i}{dt} \quad (1.2)$$

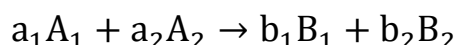
Вираз (1.2) справедливий тільки в тому окремому випадку гомогенних реакцій при постійному об'ємі. Якщо в реакції беруть участь декілька речовин, то швидкість реакції можна виразити через концентрацію будь-якого з них. Швидкість реакції за компонентом може приймати як додатні, так і від'ємні значення, в залежності від того, чи є даний компонент вихідною речовиною чи продуктом реакції.

2. Швидкість реакції – це зміна кількості речовини в одиницю часу в одиниці простору, яка розрахована на одиницю його стехіометричного коефіцієнта(v_i)

$$v = \frac{1}{v_i} r_i = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{Rdt} = \frac{d\xi}{Rdt} \quad (1.3)$$

де v_i – стехіометричний коефіцієнт i -го компонента в рівнянні реакції, $d\xi$ – величина пробігу реакції. Для вихідних речовин стехіометричні коефіцієнти приймаються від'ємними, тому що концентрація цих речовин з часом впродовж реакції зменшується. Таким чином, швидкість хімічної реакції завжди додатна.

Зміни кількостей всіх речовин, які беруть участь в деякій хімічній реакції, зв'язані через стехіометричні коефіцієнти. Наприклад, для реакції



зміна кількості реагентів буде

$$\frac{dn_{A_1}}{-a_1} = \frac{dn_{A_2}}{-a_2} = \frac{dn_{B_1}}{b_1} = \frac{dn_{B_2}}{b_2} = d\xi$$

Тоді між швидкостями утворення і витратою реагентів буде існувати співвідношення, яке визначається видом хімічної реакції. Наприклад, для реакції, що розглядаємо, це співвідношення має вигляд:

$$\frac{1}{-a_1} \frac{dn_{A_1}}{Vdt} = \frac{1}{-a_2} \frac{dn_{A_2}}{Vdt} = \frac{1}{b_1} \frac{dn_{B_1}}{Vdt} = \frac{1}{b_2} \frac{dn_{B_2}}{Vdt} = \frac{d\xi}{Vdt} \quad (1.4)$$

Швидкість реакції не залежить від вибору реагенту, вона завжди додатна, тому для вихідних речовин $\left(\frac{dn_i}{dt} < 0\right)$ стехіометричний коефіцієнт потрібно брати зі знаком мінус, а для продуктів реакції $\left(\frac{dn_i}{dt} > 0\right)$ – зі знаком плюс.

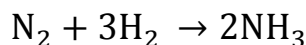
Вираз для швидкості гомогенної реакції в закритій системі ($R=V=\text{const}$) запишеться як

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (1.5)$$

а для швидкості гетерогенної реакції

$$v = \frac{1}{v_i S} \frac{dn_i}{dt} \quad (1.6)$$

Наприклад, для реакції



Швидкості реакції за речовинами будуть рівні:

$$r_{\text{N}_2} = \frac{dn_{\text{N}_2}}{v dt} \quad r_{\text{H}_2} = \frac{dn_{\text{H}_2}}{v dt} \quad r_{\text{NH}_3} = \frac{dn_{\text{NH}_3}}{v dt} \quad (1.7)$$

Отже, швидкість, яку виміряно за зменшенням водню, не рівна швидкості, яку виміряно за зменшенням азоту.

Швидкість всієї реакції зв'язана зі швидкостями за речовинами рівнянням:

$$v = -\frac{dn_{\text{N}_2}}{v dt} = -\frac{dn_{\text{H}_2}}{3v dt} = \frac{dn_{\text{NH}_3}}{2v dt} \quad (1.8)$$

У випадку протікання складних хімічних реакцій швидкість за речовиною – це алгебраїчна сума швидкостей отримання і витрачання даної речовини на окремих стадіях цього процесу (принцип незалежності протікання реакції).

$$r_i = \frac{dc_i}{dt} = \sum_j v_{ij} v_j \quad (1.9)$$

де r_i – швидкість реакції по i -ій речовині, v_j – швидкість j -ої стадії, v_{ij} – стехіометричний коефіцієнт i -ої речовини в j -ій стадії.

Наприклад, для реакції



Швидкість за речовиною В буде рівною:

$$r_B = \frac{dc_B}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 \quad (1.11)$$

Для реакцій, які протікають в газовій фазі, швидкість можна визначати через парціальні тиски речовин.

В хімічній кінетиці концентрацію частіше за все виражають в моль/дм³ або 1/см³ (кількість молекул в кубічному сантиметрі). Час же може вимірюватися в будь-яких одиницях. Для газової фази іноді використовують одиниці виміру тиску (Па, торр і атм). Тому розмірність швидкості може бути записана так: моль/(дм³*[час]), 1/(см³*[час]), Па/[час].

3. Системи, в яких має місце матеріальний обмін з навколишнім середовищем, називаються відкритими системами. Більшість промислових хімічних процесів здійснюються у відкритих системах. В такому випадку реакція проводиться в реакторі безперервної дії, а продукти реакції безперервно виводяться з нього.

Найбільш простими типами відкритих систем є реактор ідеального змішування і реактор ідеального витіснення. В реакторі ідеального змішування безперервно з певною об'ємною швидкістю подає реакційна суміш. Одночасно реакційна суміш, яка містить продукти реакції, виводиться з реактора. Як правило, швидкість подачі реакційної суміші рівна швидкості виводу продуктів реакції з реактора. Приймається, що реакційна суміш в реакторі ідеального змішування перемішується настільки добре, що у всіх точках реакційного простору склад суміші практично однаковий.

В реакторі ідеального витіснення реакційна суміш рухається так, що перемішування вздовж реактора відсутнє (ламінальний потік), тобто деякий елементарний об'єм рухається як поршень в циліндрі. По мірі руху цього елементарного об'єму крізь реактор ідеального в ньому протікає відповідна хімічна реакція і концентрація реагентів змінюється.

4. Механізм хімічної реакції – це детальний опис окремих елементарних стадій реакції, а також сукупність усіх елементарних стадій, з яких складається процес перетворення вихідних речовин в кінцеві продукти.

5. Кінетична схема реакції – сукупність передбачуваних елементарних стадій, з яких складається сумарний хімічний процес.

6. Елементарна стадія реакції – це стадія хімічного перетворення однієї або декількох частинок, при протіканні якого долається один (і тільки один) енергетичний бар'єр. Надлишок енергії над середнім рівнем, який необхідний реагентам для подолання потенційного бар'єру, називається енергією активації хімічної реакції E_a .

7. Проста (елементарна) реакція – це реакція, яка складається з однієї елементарної стадії, тобто сукупності великої кількості однотипних елементарних актів хімічного перетворення.

8. Складна реакція – це реакція, яка складається з декількох елементарних стадій. В ході складної реакції часто утворюються проміжні речовини, які зазнають подальшого перетворення. Часто це активні частинки з неспареними електронами – так звані радикали.

9. Формально проста реакція. Встановити всі елементарні стадії хімічної реакції не завжди вдається. Тому для опису кінетичних закономірностей реакцій ввели поняття «формально прості реакції». До них відносять будь-які

складні реакції, для яких формально зрозуміло, що вони протікають через один потенційний бар'єр.

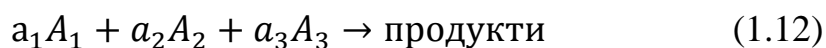
10. Молекулярність – число частинок, які беруть участь в одному елементарному акті хімічної реакції. У випадку мономолекулярної реакції в елементарному акті бере участь одна частинка, у випадку бімолекулярної реакції – дві, тримолекулярної – три. Тримолекулярні реакції зустрічаються дуже рідко. Чотирьохмолекулярні реакції не зустрічаються, так як одночасна зустріч чотирьох частинок – подія виключно малоймовірна.

Наприклад, реакція $I_2 \rightarrow 2I$ – мономолекулярна, так як в її основі лежить процес розпаду вихідної речовини. Реакція рекомбінації атомів водню в молекулу за участі третьої частинки ($H + H + M \rightarrow H_2 + M$) є прикладом тримолекулярної реакції.

Термін «молекулярність» застосовується тільки для опису елементарних стадій.

11. Формальна кінетика – це розділ хімічної кінетики, в якому розглядається залежність швидкості хімічної реакції від деяких факторів: концентрації реагентів і температури. Цей метод на сьогодні є основним методом рішення кінетичних задач. Основним постулатом хімічної кінетики є закон діючих мас: швидкість реакція пропорційна добутку концентрацій реагентів в ступенях їх стехіометричних коефіцієнтів в рівнянні реакції.

На основі цього закону для будь-якої реакції



Швидкість реакції може бути записана так:

$$v = k c_{A_1}^{a_1} c_{A_2}^{a_2} c_{A_3}^{a_3} \quad (1.13)$$

Якщо реакція протікає в газовій фазі, то рівняння формальної кінетики можна записати:

$$v = k c_{A_1}^{n_1} c_{A_2}^{n_2} c_{A_3}^{n_3} \quad (1.14)$$

де n_1, n_2, n_3 – порядки реакції за речовинами A_1, A_2, A_3 ; $n = n_1 + n_2 + n_3$ – загальний порядок реакції.

12. Порядок хімічної реакції – це сума показників ступенів концентрацій в рівнянні швидкості хімічної реакції.

Значення n_1, n_2, n_3 можуть бути не рівні стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні реакції. Вони можуть приймати значення 0,1,2 і т. д., бути дробовими чи від'ємними. Дробовий порядок реакції, який визначено за експериментальними даними, вказує на складний механізм протікання реакції.

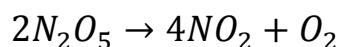
Наприклад, для реакції $A + B \rightarrow C$ швидкість реакції за речовиною С, яка визначена експериментально, має вигляд: $\frac{dc_C}{dt} = k c_A c_B^{-1}$. Це свідчить про те, що зі зростанням концентрації речовини В швидкість утворення речовини С зменшується.

Якщо реакція протікає в надлишку якогось реагенту, то порядок реакції за цим реагентом буде практично рівним нулю, так як зміна його концентрації буде несуттєво впливати на швидкість реакції.

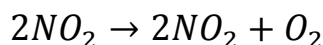
Наприклад, реакція $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH} + \text{HCl}$ є бімолекулярною реакцією. Якщо цей процес проводити в надлишку води, то швидкість цієї реакції буде залежати тільки від концентрації CH_2ClCOOH , тобто з кінетичної точки зору ця реакція першого порядку.

Порядок реакції – це величина формальна, яка дозволяє найкращім способом описати експериментальну залежність швидкості реакції від

концентрації. Далеко не завжди існує зв'язок між стехіометрією хімічної реакції і її порядком. Наприклад, реакція



протікає як реакція першого порядку, а реакція



протікає як реакція другого порядку. Тому фактори, які впливають на механізм процесу (температура, концентрація речовини, наявність каталізатора і т. д.), можуть впливати і на величину порядку реакції.

Сталість окремих порядків реакції при всіх концентраціях реагентів, тобто від початкового моменту реакції до її завершення, є характерною лише для одностадійних односторонніх реакцій. Для складних реакцій при значній зміні концентрацій реагентів сталість окремих порядків нерідко порушується. Наприклад, протікання практично односторонньої і в стехіометричному уявленні простої реакції $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ описується кінетичним рівнянням

$$v = \frac{k c_{H_2} c_{Br_2}^{1.5}}{c_{Br_2} + k' c_{HBr}} \quad (1.15)$$

яке вказує на багатостадійний характер реакції. Швидкість даної реакції в початковий момент часу буде рівна

$$v_0 = k c_{0,H_2} c_{0,Br_2}^{0.5} \quad (1.16)$$

тобто в початковий момент часу для цієї багатостадійної реакції порядок реакції за c_{Br_2} рівний 0,5. Впродовж протікання реакції, тобто зі зменшенням c_{Br_2} і збільшенням $k' c_{HBr}$ порядок реакції буде зростати від 0,5 до 1,5. Тому для багатостадійних процесів прийнято вказувати, який порядок реакції наводиться в кінетичному рівнянні: визначений за початковими швидкостями

чи отриманий з кінетичних кривих. В останньому випадку необхідну зазначати до яких ступенів перетворення зберігається сталість порядку реакції.

Отже, різницю між поняттями «порядок» і «молекулярність» реакції можна звести до наступного:

- молекулярність має досить визначений фізичний зміст, а порядок реакції – це величина формальна;
- порядок реакції може приймати будь-які значення: цілі, дробові і навіть від'ємні; числові значення молекулярності обмежені числами 1, 2 і 3.
- поняття «порядок» реакції можна використовувати для будь-яких реакцій, як для складних, так і для елементарних; поняття «молекулярність» застосовується тільки до елементарних стадій хімічної реакції.

13. Принцип незалежності протікання реакції. У випадку складних хімічних реакцій швидкість за речовиною – це алгебраїчна сума швидкостей отримання і використання даної речовини на окремих стадіях для цього процесу.

$$r_i = \frac{dc_i}{dt} = \sum_j v_{ij} v_j = \sum_j v_{ij} k_j \prod_{s(j)} c_{sj}^{n_{sj}} \quad (1.17)$$

де r_i – швидкість реакції по i -ій речовині, v_j – швидкість j -ої стадії, v_{ij} – стехіометричний коефіцієнт i -ої речовини в j -ій стадії, k_j – константа швидкості j -ої стадії, c_{sj} – концентрація s -ої вихідної речовини в j -ій стадії, n_{sj} – порядок реакції за s -ою речовиною j -ій стадії.

14. Всі задачі хімічної кінетики розділяють на прямі і обернені. Пряма задача хімічної кінетики – це розрахунок швидкості протікання реакції на основі інформації про її механізм, константи швидкостей окремих стадій реакції і про початкові умови.

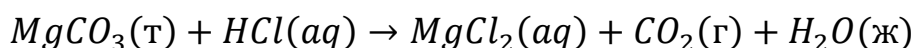
Обернена задача хімічної кінетики – це процедура визначення складного процесу, констант швидкостей окремих стадій реакції на основі дослідних даних.

1.2 Експериментальні методи вивчення кінетики хімічних реакцій.

Термін «швидкість реакції» означає швидкість, з якою утворюються продукти реакції, або швидкість, з якою витрачаються реагенти.

Для кінетичних вимірів можна використовувати будь-які методи, як хімічного аналізу, так і фізичні методи вимірювання. При цьому реакцію можна проводити як в реакторі з постійним об'ємом ($V=\text{const}$, замкнута система), так і в реакторі, де об'єм системи постійно змінюється (відкрита система).

1. За протіканням реакції можна слідкувати по об'єму газу, що виділився. Наприклад, за протіканням хімічної реакції взаємодії $MgCO_3(\text{т})$ з розбавленою соляною кислотою (кислоту взято у надлишку)



зручно слідкувати за зміною об'єму CO_2 , який виділяється за рівні проміжки часу. Виміри зменшення $MgCO_3(\text{т})$ за рівні проміжки часу проводити не зручно. За отриманими даними можна побудувати кінетичну криву швидкості. Вона показує зміну з часом кількості утвореного продукту чи зменшення кількості вихідного реагенту. Кут нахилу дотичної до кривої швидкості реакції в будь-якій точці цієї кривої показує, наскільки швидко протікає реакція в даний момент часу. Чим крутіший кут нахилу дотичної до кривої швидкості,

тим швидше протікає реакція. Кут нахилу дотичної до кривої швидкості, який відповідає початковій швидкості реакції, найбільший.

Швидкість реакції в початковий момент часу, як правило, найбільша.

Поступово, по мірі протікання реакції, швидкість реакції зменшується. Коли реакція закінчується, то крива швидкості стає горизонтальною і швидкість реакції стає рівною нулю.

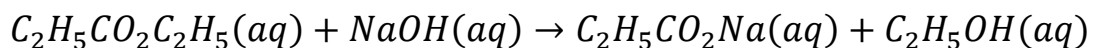
Користуючись кінетичною кривою можна розрахувати швидкість цієї реакції в будь-який момент часу її протікання.

2. Якщо при протіканні реакції в газовій фазі утворюється декілька речовин в газовій фазі, то в цьому випадку за протіканням реакції можна слідкувати по зміні загального тиску речовин в газовій фазі. Однак такі виміри мають сенс, якщо число молей реагентів в газовій фазі відрізняється від числа молей продуктів реакції.

Для реакції $H_2(г) + I_2(г) \rightarrow 2HI(г)$ не відбувається зміна кількості молей, тому загальний тиск газів і об'єм системи не будуть змінюватися. І метод вимірювання загального тиску суміші газів в цьому випадку не відображатиме кінетику протікання реакції.

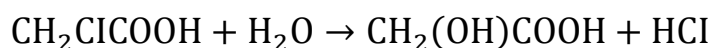
В цей же час для реакції $2NO(г) + O_2(г) \rightarrow 2NO_2(г)$ на три моля реагентів в газовій фазі приходить два моля продуктів в газовій фазі. При протіканні реакції з часом буде спостерігатися зменшення загального тиску газової суміші або зменшення об'єму реакційної суміші, що дозволяє розрахувати парціальні тиски компонентів в будь-який момент часу.

3. Методи хімічного аналізу. Експериментальні дані про швидкість хімічної реакції в багатьох випадках можна отримати, відбираючи невелику кількість зразка реакційної суміші і аналізуючи їх. Цей метод можна використовувати, наприклад, для такої реакції



Через деякий проміжок часу по мірі протікання цієї реакції з реакційної суміші беруть зразок (аліквоту) постійного об'єму і титрують його кислотою. Це дозволяє мати кінетичні дані про зміну концентрації $NaOH$ в ході реакції. Користуючись цими даними можна оцінити швидкість і константу швидкості даної реакції.

В деяких випадках титрант титрує не тільки реагент, але і продукт реакції. Наприклад, за ходом протікання реакції

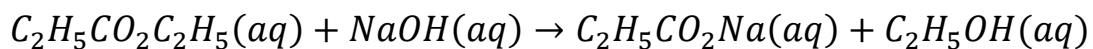


можна слідкувати, титруючи зразок реакційної суміші, який взято в різні моменти часу протікання реакції, лугом. Однак витрати лугу з часом будуть збільшуватися, так як якщо в початковий момент часу луг буде реагувати тільки з $CH_2ClCOOH$, то в будь-який інший момент часу титруються всі три кислоти. Для розрахунку швидкості розкладу $CH_2ClCOOH$ необхідно за загальною кількістю лугу, яка пішла на титрування, розрахувати зміну концентрації лугу, яка еквівалентна концентрації $CH_2ClCOOH$, що зменшується.

4. Оптичні методи оцінки зміни концентрації реагентів. Якщо в реакції приймають участь речовини, що мають колір, то можна використовувати колориметр, який дозволяє вимірювати інтенсивність забарвлення. Якщо в реакції приймають участь оптично активні речовини, то можна слідкувати за швидкістю реакції за допомогою поляриметра, який дозволяє вимірювати кут оптичного обертання.

5. Електрохімічні методи оцінки зміни концентрації реагентів. Вимірювання швидкості багатьох неорганічних та органічних реакцій зручно проводити, спостерігаючи за зміною електропровідності реакційної суміші в

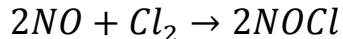
ході реакції. Цей метод, наприклад, можна використовувати для вимірювання швидкості реакції



Два інертних електрода, які підключено до прибору для вимірювання електропровідності, занурюють в реакційну суміш. В розглянутому випадку електропровідність розчину зумовлена лугом, оскільки тільки він є сильним електролітом в суміші. По мірі протікання реакції відбувається використання луку і, отже, зменшується електропровідність розчину. Перевагою цього метода над методом титрування є те, що він усуває необхідність відбирати зразки з реакційної суміші і їх титрувати.

1.3 Приклади розв'язку задач

Приклад 1. Оцініть порядок даної реакції по кожній речовині і загальний порядок реакції:



Запишіть рівняння, що зв'язує загальну швидкість реакції зі швидкостями по окремим речовинам.

Рішення . На основі методу формальної кінетики швидкість даної реакції дорівнює:

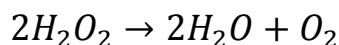
$$v = kc_{NO}^2c_{Cl_2}$$

Загальний порядок даної реакції дорівнює 3; порядок по компоненту NO - другий, по компоненту Cl₂ - перший.

Рівняння, що зв'язує загальну швидкість реакції зі швидкостями по окремим речовинам:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dC_{NO}}{dt} = -\frac{dC_{Cl_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_{NOCl}}{dt}$$

Приклад 2. Швидкість газофазної реакції

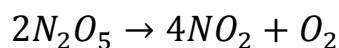


може бути виражена через парціальний тиск p_i , концентрацію c_i і зміна кількості молей одного з речовин n_i . Отримайте співвідношення, що зв'язують ці вирази.

Рішення. Так як $p_i = \frac{n_i RT}{V} = c_i RT$, то

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dp_{H_2O_2}}{dt} = -\frac{RT}{2} \frac{dn_{H_2O_2}}{V dt} = -\frac{RT}{2} \frac{dc_{H_2O_2}}{dt}$$

Приклад 3. Швидкість реакції



при температурі 55°C дорівнює $0,75 \cdot 10^{-4}$ моль дм⁻³с⁻¹. Отримайте чисельне рішення швидкостей по компонентам: N_2O_5 , NO_2 , O_2

Рішення. Швидкість реакції пов'язана зі швидкістю витрачання N_2O_5 і швидкостями утворення NO_2 і O_2 співвідношенням:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = \frac{1}{4} \frac{dC_{NO_2}}{dt} = \frac{dC_{O_2}}{dt} = 0,75 \cdot 10^{-4}$$

З цього співвідношення видно, що швидкість витрачання N_2O_5 в два рази менша, ніж швидкість утворення NO_2 і в два рази більша, ніж швидкість

утворення O_2 :

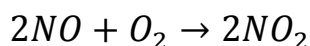
$$r_{N_2O_5} = \frac{dc_{N_2O_5}}{dt} = -1,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3\text{с}}$$

$$r_{NO_2} = \frac{dc_{NO_2}}{dt} = 3,0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3\text{с}}$$

$$r_{O_2} = \frac{dc_{O_2}}{dt} = 0,75 \cdot 10^{-4} \text{ моль/}(\text{дм}^3\text{с})$$

Швидкість витрати N_2O_5 – негативна величина, а швидкість утворення NO_2 і O_2 – позитивна величина.

Приклад 4. Для реакції



початкові концентрації речовин NO і O_2 відповідно дорівнюють 1,5 та 3,0 моль/дм³.

У скільки разів швидкість реакції при $c_{NO} = 1,0$ моль/дм³ менше початкової швидкості, якщо порядки реакції по обом речовин дорівнюють одиниці?

Рішення.

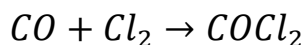
Початкова швидкість реакції дорівнює: $v_0 = kc_{0,NO}c_{0,O_2} = k \cdot 1,5 \cdot 3,0 = 4,5k$

Якщо в реакцію до моменту часу t вступило 0,5 моль/дм³ NO , то O_2 вступило в реакцію 0,25 моль/дм³. Концентрація O_2 до моменту часу t дорівнюватиме 2,75 моль/дм³. Швидкість реакції до моменту часу t дорівнює: $v = kc_{NO}c_{O_2} = k \cdot 1,0 \cdot 2,75$

Відношення швидкостей дорівнюватиме: $\frac{v_0}{v} = \frac{4,75}{2,75} = 1,64$

1.4 Задачі для самостійного вирішення

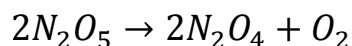
1. Експериментально доведено, що швидкість хімічної реакції



в будь-який момент перебігу реакції дорівнює: $v = k(c_{CO})^0(c_{Cl_2})^{1,5}$

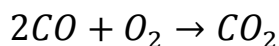
Вкажіть загальний порядок даної реакції. Чи можна вважати, що дана реакція є елементарною? Чи залежить швидкість протікання цієї реакції від концентрації CO ?

2. Реакція



протікає в газовій фазі. Швидкість реакції дорівнює: $v = kp_{N_2O_5}^2$. Вкажіть порядок реакції. Запишіть рівняння, що зв'яже загальну швидкість реакції зі швидкостями по окремим речовинам.

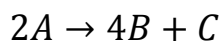
3. Реакція



є формально простою. Знайдіть порядок даної реакції по кожній речовині і загальний порядок цієї реакції.

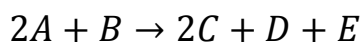
На основі методу формальної кінетики запишіть рівняння, що зв'яже загальну швидкість реакції зі швидкостями по окремим речовинам.

4. Вкажіть порядок простий реакції по кожній речовині і загальний порядок реакції



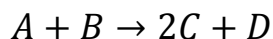
На основі методу формальної кінетики запишіть рівняння, що зв'язує загальну швидкість реакції зі швидкостями по окремим речовинам.

5. Вкажіть порядок реакції по кожній речовині і загальний порядок реакції, якщо вона протікає в одну стадію



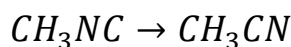
На основі методу формальної кінетики запишіть рівняння, що зв'язує загальну швидкість реакції зі швидкостями по окремим речовинам.

6. Вкажіть порядок реакції по кожній речовині і загальний порядок реакції, якщо вона протікає в одну стадію



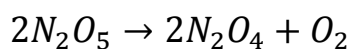
На основі методу формальної кінетики запишіть рівняння, що зв'язує загальну швидкість реакції зі швидкостями по окремим речовинам.

7. Реакція ізомеризації



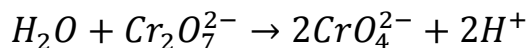
яка протікає в газовій фазі, має перший порядок по компоненту при високому тиску і другий - при низькому. Як будуть виглядати вирази для швидкості реакції по вихідній речовині в першому і в другому випадках?

8. Швидкість газофазної реакції



може бути виражена через парціальний тиск p_i , концентрацію c_i і зміну кількості молей однієї з речовин. Отримайте співвідношення, що зв'язують ці вирази.

9. Хімічна реакція

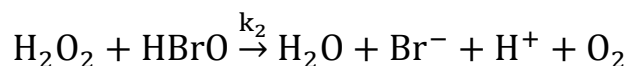
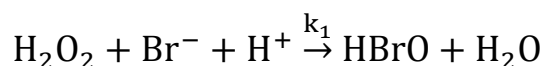


яка протікає в рідкій фазі, характеризується кінетичним рівнянням, ідентичним стехіометричному. Запишіть рівняння, що зв'язує загальну швидкість реакції зі швидкостями по окремим речовинам. Встановіть зв'язок між pH і концентрацією $Cr_2O_7^{2-}$, якщо в початковий момент часу продукти реакції були відсутні і вода взята у великому надлишку.

10. Як співвідносяться величини константи швидкості для реакції третього порядку, якщо концентрації виражені в l/cm^3 и моль/дм³?

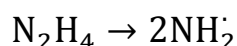
11. Як співвідносяться величини константи швидкості для реакції другого порядку, якщо концентрації виражені в l/cm^3 и моль/дм³?

12. Каталітична реакція розкладання пероксиду водню протікає по наступному механізму:



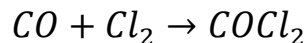
На основі методу формальної кінетики запишіть рівняння для швидкості розкладу H_2O_2

13. Розклад N_2H_4 протікає за рівнянням



Швидкість реакції за температури $383^\circ C$ дорівнює $10^{18} \text{ Па} \cdot \text{с}^{-1}$. Отримайте чисельні значення швидкості витрати N_2H_4 і швидкості утворення NH_3 .

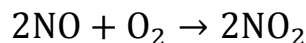
14. Реакція утворення фосгену



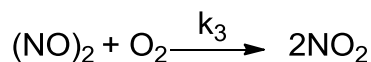
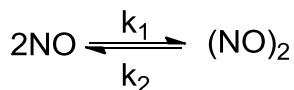
описується кінетичним рівнянням $\frac{dc_{COCl_2}}{dt} = k \frac{c_{CO} c_{Cl_2}}{k' + k'' c_{Cl_2}}$. Визначте загальний порядок реакції при: а) високих; б) низьких концентраціях хлору.

15. У скільки разів збільшиться швидкість прямої і зворотної елементарних реакцій $A \leftrightarrow 2D$ в газовій фазі при збільшенні тиску в три рази?

16. Для тримолекулярної реакції

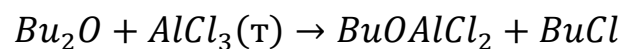


запропоновано наступний механізм:



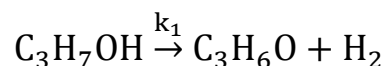
Напишіть кінетичні рівняння, що описують залежність швидкості реакції від концентрації для всіх частинок, що беруть участь в реакції.

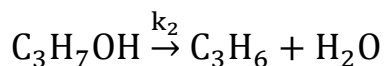
17. Реакція розкладання н-дибутилового ефір (Bu_2O) на твердому $AlCl_3$ протікає відповідно до рівняння:



Запишіть кінетичне рівняння для швидкості витрати н-дибутилового ефіру і швидкостей отримання продуктів реакції. Чому дорівнює порядок даної хімічної реакції, якщо $AlCl_3$ узятий у великому надлишку?

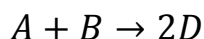
18. При розкладанні ізопропілового спирту на ванадієвому каталізаторі протікають паралельно реакції його дегідрування і дегідратації:





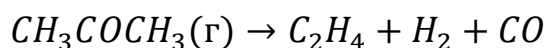
Запишіть кінетичне рівняння для швидкості витрати ізопропилового спирту і швидкостей отримання продуктів реакції.

19. Для реакції другого порядку



початкові концентрації речовин A і B відповідно рівні 0,5 и 2,5 моль/дм³. У скільки разів швидкість реакції при $c_A = 0,1$ моль/дм³ менше початкової швидкості?

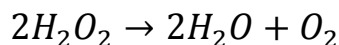
20. При 504°C ацетон розкладається по реакції



Константа швидкості даного процесу дорівнює $4,27 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$. Розрахуйте, чому дорівнюватиме парціальний тиск ацетону і загальний тиск газової суміші через 1200 с від початку досліду, якщо початковий тиск ацетону дорівнювало 1 атм?

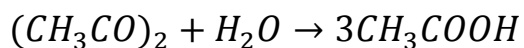
21. Як співвідносяться величини константи швидкості для реакцій нульового порядку, якщо концентрації виражені в 1/см³ (число молекул в кубічному сантиметрі) і моль/дм³?

22. Хімічна реакція



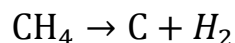
протікає в газовій фазі, характеризується кінетичним рівнянням, ідентичним стехіометричному. Запишіть рівняння, що зв'язує загальну швидкість реакції зі швидкостями по окремим речовинам.

23. Константа швидкості реакції



при $t = 288K$ дорівнює $0,04554 \text{ хв}^{-1}$. Вихідна концентрація оцтового ангідриду дорівнювала $0,500 \text{ моль/дм}^3$. Розрахуйте швидкість реакції через 20 хвилин від початку процесу.

24. Реакція термічного розпаду метану в присутності водню

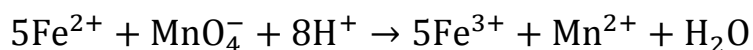


описується кінетичним рівнянням:

$$\frac{dc_{CH_4}}{dt} = -k \frac{c_{CH_4}^2}{c_{H_2}^3}$$

Визначте порядок реакції за метаном і за воднем, а також загальний порядок реакції.

25. Окиснення сульфату заліза (+2) перманганатом калію описується іонним рівнянням:



В деякий момент часу швидкість утворення іона Mn^{2+} склала $0,213 \text{ моль/(дм}^3 \cdot \text{с)}$. Чому дорівнює швидкість утворення Fe^{3+} і швидкість витрати H^+ в цей момент часу?

Розділ 2. РОЗРАХУНОК КІНЕТИЧНИХ КОНСТАНТ ОДНОСТОРОННІХ РЕАКЦІЙ ДЕЯКИХ ПОРЯДКІВ ЗА ДОСЛІДНИМИ ДАНИМИ

2.1. Кінетика односторонніх реакцій в закритих системах

В таблиці 2.1 наведено основні кінетичні характеристики для односторонніх реакцій деяких порядків, які дозволяють за дослідними даними розрахувати константи швидкостей хімічних реакцій, якщо реакція проводиться в закритій системі.

Константи швидкостей хімічних реакцій мають розмірність, яка залежить від порядку реакції, розмірності концентрації і розмірності часу. В загальному випадку

$$[k]=[конц]^{1-n} [час]^{-1}$$

Наприклад:

- 1) для реакції нульового порядку: $[k]=\text{моль}/(\text{дм}^3[\text{час}])$
- 2) для реакції першого порядку: $[k]=[\text{час}]^{-1}$
- 3) для реакції другого порядку: $[k]=\text{см}^3/(\text{моль}*\text{с})$
- 4) для реакції третього порядку: $[k]=\text{см}^6/(\text{моль}^2*\text{с})$

Кінетична крива – графік залежності концентрації реагенту чи продукту реакції від часу. Зазвичай будується в координатах концентрація – час. Рівняння кінетичної кривої – це кінетична крива, яку виражено в аналітичній формі, наприклад у формі аналітичної прямої.

Таблиця 2.1

Вирази для основних кінетичних характеристик односторонніх реакцій деяких порядків з закритих системах

Порядок реакції	Вираз для константи швидкості	Значення періоду напіврозпаду	Рівняння кінетичної прямої
Нульовий	$k = \frac{c_0 - c}{t}$	$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$	$c = c_0 - kt \quad (2.1)$
Перший	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$	$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$	$\ln c = \ln c_0 - kt \quad (2.2)$
Другий ($c_A = c_B = c$)	$k = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c_0 c}$	$t_{1/2} = \frac{1}{c_0 k}$	$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt \quad (2.3)$
Другий ($c_A \neq c_B$)	$k = \frac{\ln \frac{c_{0,B}(c_{0,A} - x)}{c_{0,A}(c_{0,B} - x)}}{t(c_{0,A} - c_{0,B})}$	-	$\ln \frac{(c_A - x)}{(c_B - x)} = \ln \frac{c_{0,A}}{c_{0,B}} + \frac{k_2(c_{0,A} - c_{0,B})}{t} \quad (2.4)$
Третій ($c_A = c_B = c_C$)	$k = \frac{1}{t} \frac{c_0^2 - c^2}{2c_0^2 c^2}$	$t_{1/2} = \frac{3}{2c_0^2 k}$	$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2kt \quad (2.5)$
n-й (крім першого)	$k = \frac{1}{t(n-1)} \left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right)$	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)c_0^{n-1}k}$	$k = \left(\frac{c^{n-1} - c_0^{n-1}}{t(n-1)} \right) \quad (2.6)$

2.2 Кінетика хімічних реакцій у відкритих системах

Зазвичай в кінетичних рівняннях фігурує як змінна величина час від початку реакції. Це зручно при вивченні реакції в умовах замкненого об'єму, куди в момент часу $t = 0$ вводиться певна кількість реагентів.

Інший режим протікання хімічної реакції в умовах відкритої системи, коли відбувається безперервно обмін речовиною з навколишнім середовищем.

Реакції у відкритих системах описують включаючи в диференціальне рівняння додаткові члени: швидкість введення реагентів в реактор, швидкість видалення продукту і непрореагованих реагентів з реактора.

Зазвичай умови в реакторі різко відрізняються від умов, які наявні в підвідних і відвідних магістралях, і перетворення речовин відбувається лише під час їхнього перебування в реакторі. Реактор може бути зоною випромінювання, може бути заповнений гранулами каталізатора і мати більш високу температуру, ніж температура речовин, які надходять в реактор. В реакторі підтримується постійними тиск і температура. Сталість тиску забезпечується рівністю об'ємних швидкостей підводу реагентів і відводу суміші продуктів і непрореагованих речовин. Від швидкості подачі реагентів, об'єму і конфігурації реактора та інших характеристик залежить той чи інший гідродинамічний режим потоку – ламінарний чи турбулентний.

Ламінарний режим можна розглядати як сукупність незалежних один від одного (замкнених) міні-реакторів. У встановленому режимі подачі реагентів і відводу суміші продуктів з реактора характерною буде сталість концентрацій реагентів і продуктів в кожному перерізі реактора. Кінетичний опис процесів в подібному реакторі ідеального витіснення практично не відрізняється від такого ж для замкнених систем.

Чим далі від місця вводу реагентів розташовано той чи інший переріз, тим меншою буде концентрація реагентів і більшою – продуктів. Глибину

протікання реакції в деяких точках вздовж трубки знаходять шляхом вимірювання тих чи інших фізичних властивостей розчину – оптичної густини, електропровідності; можлива реєстрація спектрів ЯМР, а для реакції за участі вільних радикалів – вимірювання інтенсивності сигналу ЕПР. Послідовно вимірюючи концентрацію реагентів чи продуктів в деяких точках реактора, отримують повну кінетичну криву. У сучасних установках безперервного потоку використовується апаратура для реєстрації концентрацій з невеликою постійною в часі. Переміщуючи з постійною швидкістю детектор вздовж трубки (скануючи реакційну зону) чи реакційну трубку крізь детектор, за декілька секунд отримують повну кінетичну криву.

За турбулентного режиму в результаті інтенсивного перемішування реакційний об'єм є однорідної концентрації. У встановленому режимі концентрації реагентів і продуктів реакції одні і ті ж самі в кожному елементі об'єму реактора і не змінюються в часі. Всі молекули реагентів перебувають в реакторі в середньому один і той самий час. Цей час можна зменшувати чи збільшувати, збільшуючи чи зменшуючи об'ємну швидкість підводу реагентів і відводу суміші продуктів і реагентів. Сталість концентрацій реагентів визначається рівністю швидкості їх введення в реактор ідеального змішування, сумою швидкості їх переходу в продукти і швидкості відводу непрореагованих реагентів з реактора.

Такі зміни в часі і концентрації називають стаціонарними.

2.2.1 Кінетика хімічних реакцій в реакторі ідеального змішування

Рівняння, яке описує залежність концентрації компонентів в реакторі ідеального змішування, суттєво складніше, ніж в закритій системі. Як вже зазначалося, у відкритих системах похідна від концентрації по часу не є швидкістю реакції. Крім того, рівняння матеріального балансу не може бути виведене зі стехіометричного рівняння. Наведемо виведення деяких основних

співвідношень, які описують протікання реакції простих типів в реакторі ідеального змішування.

Нехай в реактор, об'єм якого V , вводиться реакційна суміш з об'ємною швидкістю v . Одночасно з реактора виводиться реакційна суміш з тією ж об'ємною швидкістю. При цьому об'єм реакційного простору буде залишатися сталим. В результаті інтенсивного перемішування концентрація в будь-якій точці реактора однакова і не змінюється з часом. При вході в реактор концентрація речовини зменшується стрибком. Концентрація реакційної суміші, яка виходить з реактора так ж сама, як і будь якій точці реакційного простору.

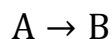
Кількість i -ї речовини, яка вводиться в реактор, в одиницю часу з конвективним потоком буде рівною $vc_{0,i}$. За цей же час з реактора з конвективним потоком виводиться кількість i -ї речовини в ході, яка рівна vc_i . Витрата (утворення) i -ї речовини в ході хімічної реакції складе Vr_i , тоді

$$\frac{dn_i}{dt} = vc_{0,i} - vc_i + Vr_i \quad (2.7)$$

Швидкість хімічної реакції повинна визначатися при умовах, які відповідають умовам на виході з реактора.

Отримане рівняння описує залежність концентрації реагентів в реакторі ідеального змішування для реакцій будь-яких порядків.

Розглянемо кінетику реакції в реакторі ідеального змішування на прикладі реакції першого порядку



Для даної реакції запишемо рівняння матеріального балансу за речовиною А. Так як для реакції першого порядку $v = -r_A = kc_A$, то рівняння матеріального балансу буде мати вигляд:

$$\frac{dn_A}{dt} = v c_{0,A} - v c_A + V k c_A \quad (2.8)$$

або

$$\frac{\frac{dn_A}{V}}{dt} = \frac{dc_A}{dt} = \frac{v_0 c_{0,A} - v_0 c_A + V k c_A}{V} \quad (2.9)$$

Розділивши змінні, отримаємо :

$$\frac{V dc_A}{v c_{0,A} - (v + kV) c_A} = dt \quad (2.10)$$

Інтегрування цього рівняння в межах від 0 до t і від $c_{0,A}$ до c_A дає:

$$c_A = \frac{v c_{0,A}}{v + kV} \left(1 + \frac{kV}{v} e^{-\frac{v + kV}{V} t} \right) \quad (2.11)$$

Рівняння залежності концентрації речовини В від часу протікання реакції можна вивести з рівняння матеріального балансу за речовиною В. Якщо в розчині, що поступає в реактор, відсутня речовина В, тобто $c_{0,B} = 0$ то, з урахуванням того, що $c_A = c_{0,A} - c_B$, рівняння матеріального балансу буде мати вигляд:

$$\frac{dn_B}{dt} = -v c_B + V k c_A = V k c_{0,A} - (v + V k) c_B \quad (2.12)$$

Вирішивши це диференціальне рівняння, отримаємо :

$$c_B = \frac{kV c_{0,A}}{v + kV} \left(1 - e^{-\frac{v + kV}{V} t} \right) \quad (2.13)$$

Рівняння (2.13) можна отримати також зі співвідношення $c_B = c_{0,A} - c_A$.

З рівняння (2.11) і (2.13) випливає, що при $t \rightarrow \infty$ концентрації А і В досягають постійних значень. Це означає, що сума швидкостей використання речовини А за рахунок хімічної реакції і за рахунок вилучення з реактора разом з реакційною сумішшю стає рівною швидкості її надходження до реактору. Для речовини В встановлення постійної концентрації означає, що

швидкість її накопичування в результаті утворення з речовини А стає рівною швидкості її вилучення з реактора. Такий режим процесу називається стаціонарним режимом, а концентрації А і В, які відповідають даному режиму, називають стаціонарними:

$$c_{\text{ст},A} = \frac{vc_{0,A}}{v+kV}; c_{\text{ст},B} = \frac{kVc_{0,A}}{v+kV} \quad (2.14)$$

Встановлення стаціонарного режиму є важливою особливістю процесів, які протікають у відкритих системах за сталої швидкості масоперенесення.

Знаходження стаціонарних концентрацій може бути виконано без інтегрування рівнянь, шляхом прирівнювання до нуля похідної від концентрації компонентів реакційної суміші від часу, тоді

$$v(c_{0,i} - c_i) + Vr_i = 0 \quad i \quad \frac{V}{v} = \frac{c_{0,i} - c_i}{-r_i} \quad (2.15)$$

Використовуючи це рівняння, легко отримати вираз для стаціонарних концентрацій компонентів у випадку реакцій будь-яких порядків.

Варто зазначити, що час досягнення стану, близького до стаціонарного, може виявитися досить малим. Близьким до стаціонарного можна вважати стан, коли відхилення наявної концентрації від стаціонарної не перевищує 5%.

Наприклад, при $\frac{c_B}{c_{\text{ст},B}} = 1 - e^{-\frac{v+kV}{v}t} = 0,95; k = 0,5\text{с}^{-1}; v = \frac{0,01\text{м}^3}{\text{с}}; V = 1\text{ м}^3$ час досягнення стаціонарного стану буде рівним 5,87с.

Ступінь перетворення компонентів залежить від швидкості хімічної реакції і від часу перебування реакційної суміші в реакторі.

Середній час перебування реакційної суміші в реакторі визначається об'ємом реактора і об'ємною швидкістю подачі: $\bar{t} = \frac{V}{v}$.

Як правило, V і v набувають таких значень, щоб середній час перебування реакційної суміші в реакторі був більшим або рівним часу настання стаціонарного режиму. Тоді

$$\bar{t} = \frac{c_{0,i} - c_i}{-r_i} \quad (2.16)$$

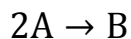
Звідси, для реакції першого порядку

$$\bar{t} = \frac{c_{0,A} - c_A}{-r_A}; \quad c_{ст,A} = \frac{c_{0,A}}{1 + k\bar{t}}; \quad c_{ст,B} = \frac{k\bar{t}c_{0,A}}{1 + k\bar{t}} \quad (2.17)$$

Для вирішення практичних задач зручно концентрації реагентів виражати через ступінь перетворення α . Так як $c_i = c_{0,i} - \alpha c_{0,i} = c_{0,i}(1 - \alpha)$, то $\bar{t} = \frac{\alpha c_{0,i}}{-r_i}$. Тоді для реакції першого порядку

$$\bar{t} = \frac{\alpha}{k(1 - \alpha)}; \quad \alpha = 1 - \frac{c_A}{c_{0,A}} = \frac{k\bar{t}}{1 + k\bar{t}} \quad (2.18)$$

Для реакції другого порядку



$$\bar{t} = \frac{\alpha}{kc_{0,A}(1 - \alpha)^2} \quad (2.19)$$

для паралельної реакції

$$\bar{t} = \frac{\alpha}{(k_1 + k_2)(1 - \alpha)} \quad (2.20)$$

Представленні рівняння дозволяють, за заданого об'єму і продуктивності реактора за вихідною речовиною встановити концентрацію реагентів на виході з реактора або середній час перебування реагенту в реакторі. Рівняння дозволяє також оцінити розміри реакційного простору при заданому ступені хімічного перетворення.

Іноді швидкість складних реакцій виражається у вигляді кінетичних рівнянь дробового порядку. В такому випадку аналітичне вирішення стає неможливим і доводиться застосовувати числові і графічні методи рішення.

2.2.2 Кінетика хімічних реакцій в реакторі ідеального витіснення

Швидкість хімічної реакції за i -ою речовиною в реакторі ідеального витіснення з постійною площиною перерізу S рівна:

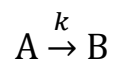
$$r_i = \frac{v dc_i}{S dl} \quad (2.21)$$

Отримане рівняння можна інтегрувати відносно l . Тоді

$$\frac{S}{v} l = \int_{c_{0,i}}^{c_i} \frac{dc_i}{r_i} \quad (2.22)$$

Це рівняння дозволяє визначити зміну концентрації i -ого компонента вздовж реактора для реакцій деяких порядків.

Так, наприклад, для реакції першого порядку, яка протікає в рідкій фазі



$$\ln \frac{c_A}{c_{0,A}} = \frac{kSl}{v} \text{ або } c_A = c_{0,A} e^{-\frac{kSl}{v}} \quad (2.23)$$

Для реакції другого порядку



$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{0,A}} + \frac{kV}{v} l \quad (2.24)$$

Концентрацію речовини А на виході з реактора можна розрахувати, якщо замість l підставити довжину реактор L . Тоді, з урахуванням, що $\bar{t} = \frac{V}{v}$, отримаємо:

$$\frac{S}{v}L = \frac{V}{v} = \bar{t} = \int_{c_{0,i}}^{c_i} \frac{dc_i}{r_i} \quad (2.25)$$

r_i – розраховується для умов, які відповідають умовам при виході з реактора.

Зведене рівняння може бути використано для визначення середнього часу перебування реагенту в реакторі і, відповідно, для визначення розмірів реакційного простору, а також для встановлення складу реакційної суміші на виході з реактору.

Тоді, наприклад, для реакції першого порядку маємо:

$$\ln \frac{c_A}{c_{0,A}} = k\bar{t}, \quad c_A = c_{0,A} e^{-k\bar{t}} \quad (2.26)$$

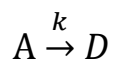
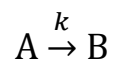
Враховуючи, що ступінь перетворення речовини А визначається співвідношенням

$$\alpha = \frac{c_{0,A} - c_A}{c_{0,A}} = 1 - \frac{c_A}{c_{0,A}} \quad (2.27)$$

маємо

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = k\bar{t}, \quad \alpha = 1 - e^{-k\bar{t}} \quad (2.28)$$

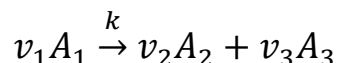
У випадку паралельного протікання реакцій:



$$r_A = (k_1 + k_2)c_A, \quad c_A = c_{0,A} e^{-(k_1+k_2)\bar{t}}, \quad \alpha = 1 - e^{-(k_1+k_2)\bar{t}} \quad (2.29)$$

При протіканні реакції в газовій фазі об'єм в реакційній суміші і відповідно об'ємна швидкість може змінюватися по мірі її руху в реакторі. Цю зміну треба враховувати при виведенні кінетичного рівняння.

Розглянемо реакцію, яка протікає в газовій фазі



Так як об'ємна швидкість з рівняння (2.21) не є постійною величиною, то ввівши її під знак диференціала, отримаємо:

$$-\frac{1}{s} \frac{d(vc_1)}{dt} = kc_1 \quad (2.30)$$

де vc_1 – кількість молей речовини A_1 , які проходять крізь будь-який переріз реактора в одиницю часу.

Позначивши $vc_1 = n_1$

$$c_1 = \frac{n_1}{v} \quad (2.31)$$

Якщо реакційна суміш є ідеальним газом, то

$$v = \frac{RT}{p} \sum n_1 \quad (2.32)$$

де $\sum n_1$ – загальна кількість молей усіх речовин, які проходять крізь переріз реактора в одиницю часу.

Тоді

$$c_1 = \frac{n_1}{\sum n_1} \frac{p}{RT} \quad (2.33)$$

Якщо реактор в одиницю часу потрапляє n_1^0 молей вихідної речовини A_1 , то на деякій відстані від початку реактора прореагує доля $\alpha = \frac{n_1^0 - n_1}{n_1^0}$, яка називається ступенем перетворення речовини A_1 . Звідси

$$n_1 = n_1^0 (1 - \alpha) \quad (2.34)$$

Для даного перерізу реактора кількість речовини A_1 , яка проходить в одиницю часу, $n_1 = n_1^0(1 - \alpha)$; кількість речовини A_2 : $n_2 = n_1^0 \alpha \frac{v_2}{v_1}$; кількість речовини A_3 : $n_3 = n_1^0 \alpha \frac{v_3}{v_1}$. Сумуючи кількість усіх речовин, отримаємо:

$$\sum n_i = n_1^0 - \alpha n_1^0 + n_1^0 \alpha \frac{v_2}{v_1} + n_1^0 \alpha \frac{v_3}{v_1} = n_1^0 \left[1 + \alpha \left(\frac{\Delta v}{v_1} \right) \right] \quad (2.35)$$

де $\Delta v = v_2 + v_3 - v_1$

Підставивши (2.34) і (2.35) в (2.33), отримаємо вираз для концентрації речовини A_1 :

$$c_1 = \frac{1-\alpha}{\left[1 + \alpha \left(\frac{\Delta v}{v_1} \right) \right]} \frac{p}{RT} \quad (2.36)$$

Так як

$$-\frac{d(vc_1)}{dl} = \frac{dn_1}{dl} = n_1^0 \frac{d\alpha}{dl} \quad (2.37)$$

То після підстановки (2.37) в (2.30), отримаємо:

$$n_1^0 \frac{d\alpha}{dl} = k \frac{1-\alpha}{\left[1 + \alpha \left(\frac{\Delta v}{v_1} \right) \right]} \frac{Sp}{RT} \quad (2.38)$$

Так як температура і тиск не змінюється вздовж реактора, то, розділивши змінні і проінтегрувавши в межах від $l=0$ до l і, відповідно від $\alpha=0$ до α , отримаємо:

$$-\left(1 + \frac{\Delta v}{v_1} \right) \ln(1 - \alpha) - \alpha \left(\frac{\Delta v}{v_1} \right) = \frac{Spkl}{n_1^0 RT} \quad (2.39)$$

Це рівняння виражається в неявному виді зміни ступеня перетворення вздовж осі реактора.

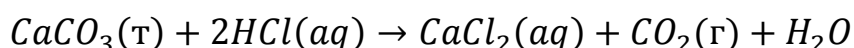
Якщо $l=L$, а α_L – ступінь перетворення на виході з реактора, то

$$-\left(1 + \frac{\Delta v}{v_1}\right) \ln(1 - \alpha_L) - \alpha_L \left(\frac{\Delta v}{v_1}\right) = \frac{Spkl}{n_1^0 RT} \quad (2.40)$$

Рівняння (2.40) дозволяє розрахувати ступінь перетворення при заданій швидкості подачі речовини A_1 в реактор (n_1^0), якщо відома величина константи швидкості реакції.

2.3 Приклади розв'язку задач

Приклад 1. За ходом хімічної реакції взаємодії $\text{CaCO}_3(\text{т})$ з розведеною соляною кислотою:

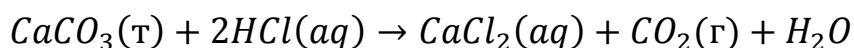


стежили за зміною обсягу виділеного газу за рівні проміжки часу. Були отримані наступні дані:

$t, \text{с}$	0	15	30	45	50	100	∞
$V_{\text{CO}_2}, \text{см}^3$	0	27	47	57	69	75	80

Розрахуйте константу швидкості даної реакції, вважаючи її реакцією першого порядку за HCl і нульового порядку за $\text{CaCO}_3(\text{т})$.

Рішення. Розглянемо як змінюються в часі концентрація соляної кислоти і кількість виділеного CO_2 :



Якщо $t=0$ n_0 0

Якщо $t>0$ $n_0 - 2x$ x

Згідно зі стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні реакції, кількість молей виділеного CO_2 вдвічі менша за кількість молей соляної кислоти, яка вступила в реакцію. Тобто, за умовою задачі, нам відомо значення x в різні проміжки

часу в обсягах виділеного газу. Від обсягу газу легко перейти до числа молей, використовуючи рівняння Менделєєва-Клайперона. Однак, якщо це реакція першого порядку, то такий перерахунок робити не треба, так як відношення концентрацій дорівнює відношенню обсягів. Максимальна кількість CO_2 для часу $t=\infty$ пропорційно кількості молей HCl , узятих для реакції.

Константу швидкості для реакції першого порядку розрахуємо за рівнянням:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{n_0 - 2x} = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty, CO_2}}{V_{\infty, CO_2} - V_{CO_2}}$$

Наприклад, для часу $t = 15$ с константа швидкості

$$k = \frac{1}{15} \ln \frac{80}{80 - 27} = 2.74 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$$

Значення констант, розраховані для різних проміжків часу, наведені в таблиці:

$t, \text{ c}$	15	30	45	50	100	Середнє значення
$k \cdot 10^2, \text{ c}^{-1}$	2,74	2,95	2,77	2,77	2,77	2,80

Середнє значення константи швидкості дорівнює $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$.

Приклад 2. Дослідження α -радіоактивного ізоотопу полонію показало, що за 14 днів його активність зменшилася на 6,85%. Визначити період напіврозпаду і розрахувати протягом якого часу він розкладається на 90%.

За умовою завдання відомо: $c_0 = 100 \%$; $x = 6,85 \%$; $t = 14$ днів.

Рішення. Ця реакція відноситься до реакцій першого порядку.

1. Константу швидкості можна розрахувати за рівнянням:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x} = \frac{1}{14} \ln \frac{100}{100 - 6,85} = 5,07 \cdot 10^{-3} \text{ днів}^{-1}$$

2. Період напіврозпаду розрахуємо за рівнянням:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{5,07 \cdot 10^{-3}} = 137 \text{ днів}$$

3. Розрахуємо проміжок часу, за який ізотоп розкладеться на 90%:

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{c_0}{c_0 - x} = \frac{1}{5,07 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{100}{100 - 90} = 454 \text{ дні}$$

Приклад 3. Розчин етилацетату при $c_{01} = 0,01 \text{ М}$ і $T = 293 \text{ К}$ омилюється $0,002 \text{ М}$ (c_{02}) розчином їдкого натру за час $t_1 = 23 \text{ хв}$ на 10%. За який час (t_2) той же розчин ефіру прореагує на 10% при взаємодії з розчином лугу $C_{03} = 0,004 \text{ М}$?

Рішення. Реакція омилення оцтового ефіру лугом є реакцією другого порядку, коли початкові концентрації вихідних речовин не рівні.

1. Константу швидкості реакції розрахуємо за рівнянням

$$k_{II} = \frac{1}{t(c_{01} - c_{02})} \ln \frac{c_{02}(c_{01} - x)}{c_{01}(c_{02} - x)}$$

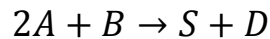
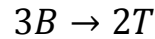
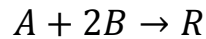
$$k_{II} = \frac{1}{23 \cdot (0,01 - 0,002)} \ln \frac{0,002(0,01 - 0,01 \cdot 0,1)}{0,01(0,004 - 0,01 \cdot 0,1)}$$

$$= 3,19 \text{ хв}^{-1} \text{ моль}^{-1}$$

2. Час t_2 взаємодії естеру і лугу при іншій концентрації лугу розрахуємо за цим же рівнянням:

$$t_2 = \frac{1}{3,19 \cdot (0,01 - 0,004)} \ln \frac{0,004(0,01 - 0,01 \cdot 0,1)}{0,01(0,004 - 0,01 \cdot 0,1)} = 95 \text{ хв}$$

Приклад 4. У реакторі ідеального змішування відбуваються такі реакції:



де D цільовий продукт реакції. Початкові концентрації продуктів $c_R^0 = c_S^0 = c_T^0 = c_D^0 = 0$. Початкова концентрація вихідної речовини A: $c_A^0 = 1$ кмоль/м³. Поточні концентрації речовин: $c_A=0,44$; $c_B=1,06$; $c_R=0,05$; $c_S=0,33$; $c_T=0,14$ кмоль/м³. Швидкість подачі вихідних речовин $v_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ м³/с. Визначити продуктивність реактора по речовині B і по речовині D.

Рішення. Продуктивність реактора по речовині B дорівнює $G_B = c_B^0 v_0$, а по речовині D - $G_D = c_D v_0$. Невідомі концентрації c_B^0 та c_D можна визначити з рівняння матеріального балансу.

Складемо рівняння матеріального балансу для реактора ідеального змішування.

На підставі стехіометричних співвідношень реакцій запишемо:

$$c_A^0 - c_A = c'_R + 2c_D; \quad c'_R = c_R + c'_S; \quad c_B^0 - c_B = 2c'_R + \frac{3}{2}c_T + c'_S + c_D;$$

$$c''_S = c_D; \quad c'_S + c''_S = c_S,$$

де c'_i - проміжні концентрації речовин.

Комбінуючи отримані рівняння, отримаємо:

$$c_A^0 - c_A = c_R + c'_S + 2c_D = c_R + c'_S + c''_S + c_D = c_R + c_S + c_D;$$

$$c_B^0 - c_B = 2c_R' + \frac{3}{2}c_T + c_S' + c_D = \frac{3}{2}c_T + 2c_R + 2c_S' + c_S' + c_D =$$

$$= \frac{3}{2}c_T + 2c_R + 3c_S - 3c_S'' + c_D = \frac{3}{2}c_T + 2c_R + 3c_S - 2c_D$$

Визначимо c_D :

$$c_D = c_A^0 - c_A - c_R - c_S = 1 - 0,44 - 0,05 - 0,33 = 0,18 \text{ кмоль/м}^3$$

Продуктивність реактора по речовині D

$$G_D = 0,18 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/с}$$

Визначимо c_B^0 :

$$c_B^0 = \frac{3}{2}c_T + 2c_R + 3c_S + c_B - 2c_D =$$

$$= 1,5 \cdot 0,14 + 2 \cdot 0,05 + 3 \cdot 0,33 + 1,06 - 2 \cdot 0,18 = 2 \text{ кмоль/м}^3$$

Продуктивність реактора по речовині B

$$G_B = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0,01 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/с}$$

Приклад 5. Установа складається з наступних послідовно з'єднаних реакторів: ідеального змішування ($V_1 = 2 \text{ м}^3$), ідеального витіснення ($V_1 = 2 \text{ м}^3$) і ідеального змішування ($V_1 = 3 \text{ м}^3$). В реакторах протікає реакція першого порядку $A \rightarrow 2B$. Початкова концентрація речовини $c_{A,0} = 1 \text{ кмоль/м}^3$, швидкість подачі $v_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{с}$. Константа швидкості реакції $k = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. У початковий момент часу продукт в системі відсутній, щільність реакційної системи в ході реакції не змінюється.

Визначити концентрацію вихідної речовини після кожного реактора і розрахувати продуктивність установки по продукту.

Рішення

1. Складемо матеріальний баланс для першого і третього реакторів і вирішимо кінетичне рівняння реакції для реактора ідеального витіснення, якщо відомо час перебування речовини в реакторі $\bar{t}_i = \frac{V_i}{v_0}$

Складемо матеріальний баланс по речовині А для першого реактору

$$\text{Для стаціонарного процесу } v_0 c_{A,0} - v_0 c_{A,1} + r_A V_1 = 0$$

Звідси отримуємо:

$$c_{A,1} = \frac{v_0 c_{A,0}}{v_0 + k V_1} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2} + 8,4 \cdot 10^{-3} \cdot 2} = 0,748 \text{ кмоль/м}^3$$

2. Час перебування речовини в реакторі ідеального змішування для реакції першого порядку

$$\bar{t}_i = -\frac{1}{k} \int_{c_{A,1}}^{c_{A,2}} d \ln c_A = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{A,1}}{c_{A,2}}$$

$$c_{A,2} = c_{A,1} e^{-k \bar{t}} = c_{A,1} e^{\frac{k V}{v}}; c_{A,2} = 0,748 e^{\frac{8,4 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 0,535$$

3. Для третього реактора ідеального змішування матеріальний баланс запишеться:

$$v_0 c_{A,2} - v_0 c_{A,3} + r_A V_3 = 0.$$

Тоді отримуємо:

$$c_{A,3} = \frac{v_0 c_{A,2}}{v_0 + k V_3} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 0,535}{5 \cdot 10^{-2} + 8,4 \cdot 10^{-3} \cdot 3} = 0,356 \text{ кмоль/м}^3$$

1. Продуктивність реактора по речовині В

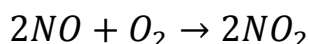
$$G_B = 2 \cdot (c_{A,0} - c_{A,3})v_0 = 2(1 - 0,356) \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 6,44 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/с}$$

2.4 Задачі для самостійного вирішення

1. Для $^{235}\text{урану}$ період напіврозпаду дорівнює $7,13 \cdot 10^8$ років. Розрахуйте константу швидкості цього процесу і визначте, за скільки років вміст $^{235}\text{урана}$ в зразку зменшиться на 5%.

2. Реакція перетворення речовини А відноситься до реакцій першого порядку. Початкова концентрація речовини А дорівнювала 1 моль / дм^3 . За 200 с концентрація речовини А зменшилася вдвічі, а за 396 с - в 4 рази. Розрахуйте константу швидкості і початкову швидкість цієї реакції.

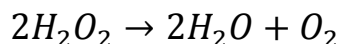
3. Реакція



протікає як реакція третього порядку. При температурі 570 К константа швидкості цієї реакції дорівнює $2,68 \cdot 10^3 \text{ л}^2 / (\text{моль}^2 \cdot \text{с})$. Визначте період напіврозпаду компонентів, якщо їх початкові концентрації рівні 0,5 моль / дм^3 .

4. Період напіврозпаду одного з радіоактивних ізотопів кобальту дорівнює 5,3 років. Розрахуйте константу швидкості цього процесу і визначте, за скільки років зміст цього ізотопу кобальту в зразку зменшиться на 25%.

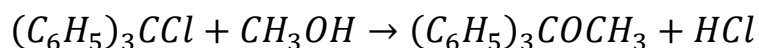
5. Розкладання пероксиду водню у водному розчині протікає за реакцією



Ця реакція відноситься до реакцій першого порядку. За зміною концентрації пероксиду водню стежили шляхом титрування проб однакою обсягом KMnO_4 . У початковий момент часу було витрачено на титрування 22,8 мл KMnO_4 , через 10 хв від початку реакції - 13,8 мл, а через 20 хв - 8,25 мл.

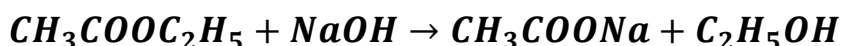
Розрахуйте середню константу швидкості даної реакції.

6. Процес взаємодії трифенілметилхлориду з метиловим спиртом протікає в середовищі бензолу за рівнянням



Експериментально встановлено, що ця реакція відноситься до реакцій третього порядку, так як в елементарному акті бере участь ще одна молекула CH_3OH , яка відіграє роль каталізатора. Розрахуйте період напіврозпаду, якщо початкові концентрації компонентів рівні $0,106 \text{ моль / дм}^3$, а константа швидкості при температурі 298 К дорівнює $2,61 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{хв})$.

7. Константа швидкості реакції другого порядку



дорівнює $5,4 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Скільки ефіру прореагує за 20 хв , якщо концентрації ефіру і лугу однакові і дорівнюють $0,01 \text{ моль / дм}^3$? Яка повинна бути початкова концентрація ефіру, щоб за цей же час прореагував 80% ефіру?

8. Речовина А змішано з В і С в рівних концентраціях ($C_0 = 0,2 \text{ моль/дм}^3$). Через 20 хв залишилося 50% речовини А. Скільки речовини А залишиться через 40 хв , якщо реакція має нульовий, перший, другий, третій порядок?

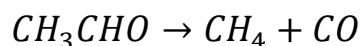
9. Вивчення термічного розкладання диметилсульфоксиду (DMSO) проводили при 340°C шляхом вимірювання початкової швидкості утворення продукту реакції (метану). Для початкової концентрації DMSO з $c_0 = 4,3 \cdot 10^{-3}$ спостерігалася наступне зміна концентрації метану в часі:

$t, \text{ с}$	30	150	300	600
----------------	----	-----	-----	-----

$c_{CH_4} 10^3, M$	0,125	0,50	1,00	1,85
--------------------	-------	------	------	------

Визначте початкову швидкість утворення метану і розрахуйте константу швидкості цієї реакції, вважаючи, що процес розкладання є реакцією першого порядку.

10. При вивченні газофазної реакції розкладання ацетальдегіду



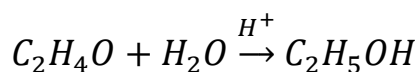
в присутності парів йоду при 391 ° С спостерігалась наступна зміна тиску ацетальдегіду в часі:

t, c	0	16	31	53	70	98	110
$p_{CH_3CHO} 10^{-4}, Pa$	3,18	2,96	2,77	2,52	2,33	2,05	1,96

Розрахуйте зміну загального тиску газової суміші в часі. Побудуйте графік залежності зміни тиску ацетальдегіду і загального тиску газової суміші в часі.

11. В процесі β -випромінювання 1 г ^{99}Mo розпадається до 1/8 г за 200 годин. Вважаючи, що процес є реакцією першого порядку, розрахуйте константу швидкості і визначте період напіврозпаду ^{99}Mo .

12. Кінетика реакції



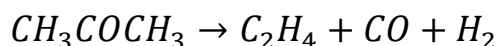
першого порядку (вода взята у великому надлишку) вивчалася при початковій концентрації окису етилену 0,12 М в середовищі 0,007574М хлорної кислоти. Хід процесу контролювали дилатометрично, вимірюючи об'єм розчину як функцію часу.

При 20°C отримані наступні дані:

$t, \text{ хв}$	0	30	60	135	300	∞
Покази дилатометра	18,48	18,05	17,62	16,71	15,22	12,29

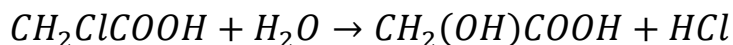
Розрахуйте середню константу швидкості даної реакції.

13. Константа швидкості хімічної реакції першого порядку



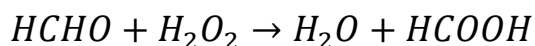
протікає в газовій фазі, дорівнює $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$. Побудуйте графік залежності парціального тиску CH_3COCH_3 і загального тиску всієї газової суміші в часі, якщо початковий тиск ацетону дорівнював 1 атм.

14. Константа швидкості взаємодії монохлороцтової кислоти з водою (вода взята у великому надлишку) при 298 К



дорівнює $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$. Побудуйте графік залежності концентрації монохлороцтової кислоти в часі ($c_0 = 0,1 \text{ М}$). Як буде змінюватися обсяг луку, що пішов на титрування зразку, в часі (зобразити на графіку)?

15. У результаті реакції другого порядку



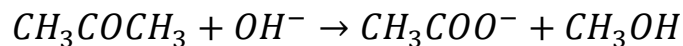
через 2 години при температурі 60°C прореагувало $0,215 \text{ моль/дм}^3$ вихідних речовин. Початкові концентрації компонентів були рівні $0,50 \text{ моль/дм}^3$. Розрахуйте константу швидкості реакції і визначте час, за який прореагує 90% вихідних речовин.

16. Відомо, що реакція



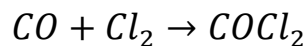
протікає в рідкій фазі і має нульовий порядок. Константа швидкості цієї реакції дорівнює 0,05 моль дм⁻³ хв⁻¹. Напишіть рівняння швидкості реакції. Через скільки часу прореагує половина вихідної речовини, якщо $c_{0,A} = 2,0$ М. Скільки часу необхідно, щоб вихідна речовина витратилася повністю?

17. Гідроліз метилацетату в лужному середовищі



протікає як реакція другого порядку з константою швидкості $k = 0,137$ моль⁻¹ дм³ с⁻¹ при 25 ° С. Через скільки часу прореагує половина вихідної речовини, якщо початкові концентрації компонентів були рівні 0,50 М? Скільки часу необхідно, щоб вихідна речовина витратилася практично повністю (на 99%)?

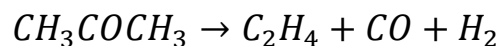
18. Константа швидкості реакції другого порядку



протікає на каталізаторі, при 300 К дорівнює 0,016 Па⁻¹хв⁻¹.

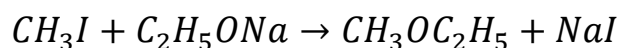
Побудуйте графік залежності зміни парціального тиску СО і загального тиску в часі.

19. При 504°С і $p_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па ацетон розкладається в реакторі постійного обсягу по реакції



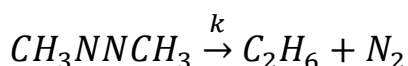
Константа швидкості даного процесу дорівнює $4,27 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. Чому дорівнюватиме парціальний тиск ацетону і загальний тиск газової суміші через 600с від початку дослідів?

20. Константа швидкості реакції



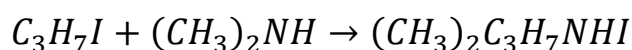
при температурі 291 К дорівнює $4,96 \cdot 10^{-4}$ дм³/(моль·с). Початкові концентрації компонентів рівні 0,50 моль/дм³. Побудуйте графік зміни концентрації реагуючих речовин за час 200 с.

21. Розкладання CH_3NNCH_3 протікає при температурі 603 К і $p_0 = 0,649 \cdot 10^5$ Па по реакції



Константа швидкості при цій температурі дорівнює $2,96 \cdot 10^{-3}$ хв⁻¹. Чому дорівнюватиме парціальний тиск CH_3NNCH_3 і загальний тиск газової суміші через 60 хв від початку дослідів?

22. Взаємодія компонентів протікає в середовищі етилового спирту



Константа швидкості цієї реакції при температурі 333 К дорівнює $2,75 \cdot 10^{-3}$ дм³/(моль·с). Початкові концентрації компонентів рівні: $c_{C_3H_7I}^0 = 0,5$ моль/дм³ і $c_{(CH_3)_2NH}^0 = 0,2$ моль/дм³. Через якийсь час концентрація $(CH_3)_2NH$ зменшиться наполовину?

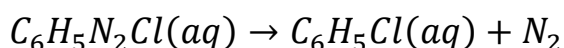
23. Розкладання пероксибензойної кислоти (C_6H_5COOOH) в середовищі бензолу є реакцією першого порядку. При температурі 352 К константа швидкості дорівнює $2,6 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹. За якийсь час розпадеться 90% кислоти, якщо її початкова концентрація дорівнює 0,1 моль/дм³?

24. Константа швидкості реакції другого порядку



при температурі 40 °C дорівнює 0,22 моль дм⁻³с⁻¹. Якщо вихідні концентрації компонентів рівні 5·10⁻³ моль/дм³ і 10·10⁻³ моль / дм³, відповідно, чому буде дорівнює концентрація [Pt(NH₃)₄I₂](NO₃)₂ через 1560 с від початку дослідів? Чому дорівнює період напіврозпаду цієї реакції?

25. Константа швидкості розкладання хлориду фенілдіазонія



в воді при 323 К дорівнює 0,071 хв⁻¹. Скільки часу буде проходити реакція при початковій концентрації фенілдіазонія, рівній 0,05 моль/дм³, щоб його концентрація в розчині стала дорівнювати 0,0002 моль/дм³?

Розділ 3. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЇ

Для з'ясування механізму хімічної реакції і розрахунку константи швидкості обов'язково треба знати порядок реакції за реагуючими речовинами і сумарний порядок реакції. Існують спеціальні експериментальні прийоми, які дозволяють визначити як порядки за окремими компонентами, так і загальний порядок реакції.

Спільною ідеєю цих методів є проведення експерименту таким чином, щоб кінетика реакції підпорядковувалася рівнянню простої однокомпонентної реакції деякого порядку:

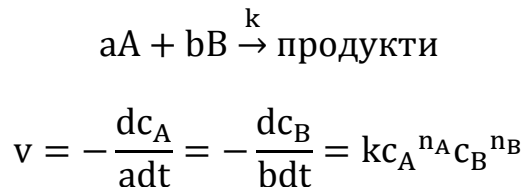
$$v = -\frac{dc}{dt} = kc^n \quad (3.1)$$

Всі способи визначення порядку реакції, які розглядаються в даному розділі, виконують цю умову.

Спосіб надлишкових концентрацій дозволяє визначити частковий порядок за будь-яким компонентом реакції. За цим методом, який запропонував Оствальд, проводять серію дослідів, в кожному з яких вивчається вплив концентрації тільки однієї з вихідних речовин на швидкість

реакції. Для цього інші вихідні речовини беруть у такому надлишку, щоб їх концентрації в ході реакції можна було вважати майже сталими. Визначають порядок по кожному з компонентів, а згодом знаходять загальний порядок реакції.

Розглянемо приклад:



Візьмемо речовину А у великому надлишку. Тоді $c_{0,A} \gg c_{0,B}$ і зміною концентрації речовини А можна знехтувати:

$$-\frac{dc_B}{dt} = bkc_A^{n_A}c_B^{n_B} \approx k'c_B^{n_B}$$

де c_B – миттєва концентрація речовини В, n_B – порядок по компоненту В, k – константа швидкості реакції, $k' = bkc_{0,A}^{n_A}$ – ефективна константа швидкості реакції.

Зверніть увагу, що в даному випадку ми безпосередньо зможемо визначити порядок реакції по компоненту В і ефективну константу швидкості реакції. Реальну кінетичну константу можна розрахувати, знаючи початкову концентрацію речовини А і порядок по компоненту А:

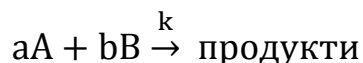
$$k = \frac{k'}{bc_{0,A}^{n_A}}$$

Порядок по компоненту А визначається аналогічно.

Інший спосіб, метод стехіометричної суміші, дозволяє визначити повний порядок реакції. Згідно з цим способом для кінетичного експерименту береться суміш вихідних речовин в стехіометричному співвідношенні. Таким чином,

концентрація реагуючих речовин змінюється синхронно і ми можемо визначити загальний порядок реакції.

Наприклад, для реакції між речовинами А і В, якщо взята стехіометрична суміш, то початкові концентрації зв'язані співвідношенням $\frac{c_{0,A}}{a} = \frac{c_{0,B}}{b} = c_0$. Тоді



$$v = -\frac{dc_A}{adt} = -\frac{dc_B}{bdt} = -\frac{d(c_0 - x)}{bdt} = kc_A^{n_A}c_B^{n_B} = k(ac_0 - ax)^{n_A}(bc_0 - bx)^{n_B} \\ = ka^{n_A}b^{n_B}(c_0 - x)^{n_A+n_B}$$

$$v = -\frac{dc}{adt} = k'c^n$$

3.1 Інтегральні методи визначення порядку реакції

Існують аналітичні і графічні варіанти інтегральних методів визначення порядку реакції

1)Спосіб підстановки

Цей спосіб, як правило, використовується для визначення тільки цілочислових порядків реакції.

Аналітична форма рішення

В інтегральне кінетичне рівняння констант швидкостей реакцій першого, другого чи третього порядку:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0-x}; \quad k_2 = \frac{1}{t} \frac{c_0-c}{c_0c}; \quad k_3 = \frac{1}{t} \frac{c_0^2-c^2}{2c_0^2c^2}; \quad (3.2)$$

Підставляють дослідні дані для концентрації реагуючих речовин, які отримано в різні моменти часу протікання реакції.

Якщо розрахункові значення констант швидкостей по одному з цих рівнянь залишаються постійними, то це значить, що реакція є реакцією даного порядку.

Графічний варіант вирішення

Кінетичне рівняння першого, другого і третього порядків можна записати у вигляді прямих ліній у відповідних координатах:

$$Inc = Inc_0 - k_1 t; \frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_2 t; \frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + k_3 t$$

Якщо дослідні точки розташувалися прямолінійно на графіку, а на інших графіках вийшли криві, то це свідчить про те, що розглянута реакція має саме той порядок, графік якого вийшов прямолінійно.

2) Визначення порядку реакції за періодом напіврозпаду (метод Оствальда-Нойеса)

Метод засновано на визначенні часу, впродовж якого концентрація чи кількість вихідних речовин в ході реакції зменшиться в два рази.

Аналітична форма рішення

Період напіврозпаду для реакції n-ого порядку рівний:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)c_0^{n-1}k} = \frac{const}{c_0^{n-1}} \quad (3.4)$$

Прологарифмувавши дане рівняння і записавши його для двох дослідів з різними початковими концентраціями компонентів, можна отримати формулу для розрахунку порядку реакції за періодом напіврозпаду:

$$n = \frac{\ln t_{1/2}'' - \ln t_{1/2}'}{\ln c_0' - \ln c_0''} + 1 \quad (3.5)$$

Прологарифмувавши рівняння (3.4), отримаємо рівняння прямої лінії

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k} - (n-1)c_0 = \ln(const) - (n-1)c_0 \quad (3.6)$$

3.2 Диференціальні методи визначення порядку реакції

1) Метод Ван-Гоффа

Метод засновано на числовому визначенні швидкості реакції, яке можливе при переході від нескінченно малих приростів концентрацій і часу до кінцевих приростів. Тоді отримаємо наступний наближений вираз для кожного інтервалу часу протікання реакції:

$$v = -\frac{dc}{dt} \approx \frac{\Delta c_i}{\Delta t_i} \approx k c_i^{-n} \quad (3.7)$$

Аналітична форма рішення

Розглянемо вираз (3.7) для двох проміжків часу. Розділимо отримані вирази один на одного, прологарифмуємо отриманий вираз і виразимо n:

$$n = \frac{\ln \frac{\Delta c_1}{\Delta t_1} - \ln \frac{\Delta c_2}{\Delta t_2}}{\ln \bar{c}_1 - \ln \bar{c}_2} \quad (3.8)$$

Графічний варіант рішення

Приведемо рівняння (3.7) до лінійної форми:

$$\ln -\frac{\Delta c_i}{\Delta t_i} = \ln k + n \ln \bar{c}_i \quad (3.9)$$

2) Метод початкових швидкостей Ван-Гоффа

Аналітична форма рішення

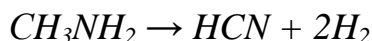
$$n = \frac{\ln \frac{v_{01}}{v_{02}}}{\ln \frac{c_{01}}{c_{02}}} \quad (3.10)$$

Графічна форма рішення

На основі дослідних даних будують графік залежності $\ln v_0 - \ln c_0$, який представляє пряму лінію.

3.3 Приклади розв'язку задач

Приклад 1. Процес розпаду метиламіну в газовій фазі можна описати таким рівнянням:



При протіканні реакції загальний тиск в системі змінювалося наступним чином:

$t, \text{хв}$	0	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6
$p \cdot 10^{-4},$ Па	3,57	5,80	6,15	6,50	6,77	7,08	7,35	7,58	7,80

Визначити порядок реакції інтегральним методом, розрахувати константу швидкості і період напіврозпаду.

Рішення. У загальному вигляді цю реакцію можна представити схемою:



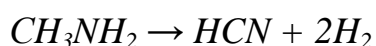
Реакції розкладу відносяться, як правило, до реакцій першого порядку. Для визначення порядку цієї реакції найпростіше використовувати метод підстановки. Константа швидкості реакції першого порядку, обчислена за рівнянням

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{p_{A,0} - x}$$

для будь-якого моменту часу повинна залишатися незмінною.

Тиски, наведені в умові завдання (за винятком першого), - це сумарні тиски всіх газів, а для обчислення константи швидкості необхідно знати тиск вихідної речовини (метиламін) p_A в різні моменти часу. Розрахуємо цей тиск.

Розглянемо кінетичну схему протікання процесу. Тиск кожного з продуктів реакції в момент часу t позначимо через x . Тоді $p_{CH_3NH_2} = (p_0 - x)$, де p_0 - початковий тиск метиламіну.



Якщо $t=0$ p_0 0 0

Якщо $t>0$ $p_0 - x$ x $2x$

Загальний тиск p в будь-який момент часу t дорівнює:

$$p = p_0 - x + 3x = p_0 + 2x. \text{ Звідки } x = \frac{p - p_0}{2}; p_0 - x = \frac{3p_0 - p}{2}.$$

Відношення тисків вихідної речовини в початковий та інші проміжки часу пов'язано із загальним тиском в системі співвідношенням

$$\frac{p_0}{p_0 - x} = \frac{2p_0}{3p_0 - p}.$$

Розрахуємо значення констант в різні моменти часу t :

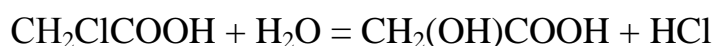
$$\begin{aligned}
k_1 &= \frac{1}{t} \ln \frac{2p_0}{3p_0 - p} = \frac{1}{2,5} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 5,80 \cdot 10^4} = 0,150 \text{ хв}^{-1}; \\
k_2 &= \frac{1}{3,0} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 6,15 \cdot 10^4} = 0,149 \text{ хв}^{-1}; \\
k_3 &= \frac{1}{3,5} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 6,50 \cdot 10^4} = 0,151 \text{ хв}^{-1}; \\
k_4 &= \frac{1}{4,0} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 6,77 \cdot 10^4} = 0,149 \text{ хв}^{-1}; \\
k_5 &= \frac{1}{4,5} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 7,08 \cdot 10^4} = 0,150 \text{ хв}^{-1}; \\
k_6 &= \frac{1}{5,0} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 7,35 \cdot 10^4} = 0,151 \text{ хв}^{-1}; \\
k_7 &= \frac{1}{5,5} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 7,58 \cdot 10^4} = 0,150 \text{ хв}^{-1}; \\
k_8 &= \frac{1}{6,0} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 7,80 \cdot 10^4} = 0,150 \text{ хв}^{-1}; \\
k_{\text{ср}} &= 0,150 \text{ хв}^{-1}.
\end{aligned}$$

Так як в межах помилки досліду константа швидкості - величина постійна, отже, ця реакція є реакцією першого порядку.

Період напіврозпаду для реакції першого порядку обчислимо за формулою

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_{\text{ср}}} = \frac{0,693}{0,150} = 4,6 \text{ хв}.$$

Приклад 2. Монохлороцтова кислота при 298 К взаємодіє з водою (вода взята у великому надлишку):



Кінетика цієї реакції вивчалася шляхом титрування проб однакового об'єму розчином лугу. Результати титрування наведені нижче:

Час,хв	0	600	780	2070
Кількість лугу, мл	12,9	15,8	16,4	20,5

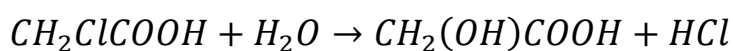
Обчислити константу швидкості і розрахувати, скільки часу після початку реакції необхідно, щоб всі три кислоти були присутні в еквівалентних кількостях.

Рішення. Так як вода взята у великому надлишку, то ми можемо визначити тільки частковий порядок по моноклороцтовій кислоті. Для вирішення цієї задачі спробуємо скористатися методом підстановки. Припустимо, що реакція протікає як реакція першого порядку за цим компонентом.

Константа швидкості реакції першого порядку $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$

Для реакції першого порядку відношення концентрацій можна замінити на пропорційні їй величини, а саме на об'єм лугу, що пішов на титрування моноклороцтової кислоти. Експериментально луг витрачається на титрування всіх кислот в цьому процесі, а не тільки на моноклороцтову. Тому необхідно попередньо розрахувати обсяг лугу, що пішов на титрування тільки моноклороцтової кислоти.

Розглянемо кінетичну схему протікання реакції:



Якщо $t=0$	c_0	0	0
Якщо $t>0$	$c_0 - x$	x	x

Так як луг титрує всі кислоти, то необхідно розрахувати сумарну концентрацію всіх кислот в певний момент часу:

$$c_{\Sigma} = c_0 - x + x + x = c_0 + x.$$

Звідки $x = c_{\Sigma} - c_0$. Тоді поточна концентрація монохлороцтової кислоти буде $c_0 - x = 2c_0 - c_{\Sigma}$. Замінімо концентрації кислот на пропорційні їм обсяги лугу, що пішли на їх титрування:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{2c_0 - c_{\Sigma}} = \frac{1}{t} \ln \frac{V_0}{2V_0 - V_t}.$$

Розрахуємо константи швидкостей за кінетичними даними з різних проміжків часу:

$$k_1 = \frac{1}{600} \ln \frac{12,9}{2 \cdot 12,9 - 15,8} = 4,03 \cdot 10^{-4} \text{ хв}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{1}{780} \ln \frac{12,9}{2 \cdot 12,9 - 16,4} = 4,03 \cdot 10^{-4} \text{ хв}^{-1};$$

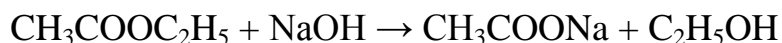
$$k_3 = \frac{1}{2070} \ln \frac{12,9}{2 \cdot 12,9 - 20,5} = 4,23 \cdot 10^{-4} \text{ хв}^{-1};$$

Константи швидкості, розраховані за експериментальними даними, близькі за значенням, отже, дана реакція підпорядковується рівнянню для реакцій першого порядку. Середнє значення константи швидкості дорівнює $4,19 \cdot 10^{-4} \text{ хв}^{-1}$.

Очевидно, що коли половина від усієї кислоти прореагує, то тоді всі кислоти будуть в еквівалентних кількостях, тобто практично треба знайти період напіврозпаду монохлороцтової кислоти:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{4,19 \cdot 10^{-4}} = 1655 \text{ хв.}$$

Приклад 3. Омилення етилоцтового естеру лугом протікає згідно реакції:



Кінетика цієї реакції вивчалася шляхом титрування проб однакового обсягу (10 мл) розчином 0,01М НСl. Результати титрування приведені нижче:

t,с	0	4,9	10,4	28,2	∞
V(НСl),мл	61,95	50,59	42,40	29,35	14,90

Обчислити константу швидкості реакції.

Рішення. Соляна кислота в цій реакційній суміші титрує тільки NaOH.

Те, що після проведення процесу до кінця все ще витрачається НСl (14,9 мл), вказує на те, що луг в цьому процесі взятий в надлишку в порівнянні з етилоцтовим естером. Початкова концентрація естеру (в об'ємах соляної кислоти) дорівнює: $V_{\text{ест}} = 61,95 - 14,90 = 47,05$ мл

Згідно із законом еквівалентів $c_1V_1 = c_2V_2$ розрахуємо початкові концентрації естеру і луку:

$$c_{\text{п},0} = \frac{V_{\text{НСl},0} c_{\text{НСl}}}{V_{\text{пр}}} = \frac{61,95 \cdot 0,01}{10} = 0,06195 \text{ М};$$

$$c_{\text{ест},0} = \frac{V_{\text{ест},0} c_{\text{НСl}}}{V_{\text{пр}}} = \frac{47,05 \cdot 0,01}{10} = 0,04705 \text{ М}.$$

Для визначення порядку реакції скористаємося методом підстановки. Висловимо припущення, що дана реакція є реакцією другого порядку.

Розрахуємо константи швидкості реакції за рівнянням (випадок не рівних концентрацій):

$$k = \frac{1}{t(c_{A,0} - c_{B,0})} \ln \frac{c_{B,0}(c_{A,0} - x)}{c_{A,0}(c_{B,0} - x)}.$$

Для розрахунку константи швидкості необхідно знати кількість реагентів (x), що вступили в реакцію до даного моменту часу. Як видно з дослідних даних, кількість HCl, що пішла на титрування лугу постійно зменшується, тому що луг витрачається на омилення естеру. Різниця між кількістю HCl, що пішла на титрування лугу, при $t = 0$ і $t > 0$ відповідає кількості реагентів (x), що вступили в реакцію до даного моменту часу. Розрахуємо x (в об'ємах HCl) для різних моментів часу:

t, хв	4,9	10,4	29
V(HCl), мл	11,36	19,55	32,60

Розрахуємо константи швидкості. У вираз під логарифмом можна підставляти об'єм HCl, який пішов на титрування лугу, так як перерахунковий коефіцієнт

для чисельника і
знаменника один і той
же:

$$k_1 = \frac{\ln \frac{47,05(61,95 - 11,36)}{61,95(47,05 - 11,36)}}{4,9(0,06195 - 0,04705)} = 1,010 \text{ дм}^3 / (\text{моль хв});$$

$$k_2 = \frac{\ln \frac{47,05(61,95 - 19,55)}{61,95(47,05 - 19,55)}}{4,9(0,06195 - 0,04705)} = 1,019 \text{ дм}^3 / (\text{моль хв});$$

$$k_3 = \frac{\ln \frac{47,05(61,95 - 32,60)}{61,95(47,05 - 32,60)}}{29(0,06195 - 0,04705)} = 1,002 \text{ дм}^3 / (\text{моль хв}).$$

Так як константи швидкості, розраховані за експериментальними даними, дуже близькі (за значенням), отже, дана реакція підпорядковується рівнянню реакції другого порядку. Середнє значення константи швидкості даної реакції дорівнює $1,010 \text{ дм}^3/(\text{моль хв})$.

Приклад 4. Фенілдіазохлорид розкладається по рівнянню

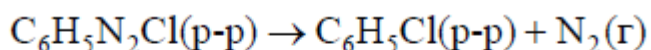


За ходом цієї реакції спостерігали, вимірюючи об'єм виділеного азоту. При 323K і початкової концентрації 10 г/дм^3 були отримані наступні результати:

t, хв	6	9	12	14	22	26	30	∞
V(N ₂),мл	19,3	26,2	32,4	37,0	45,1	48,2	50,5	58,3

Необхідно визначити порядок реакції інтегральним методом і розрахувати середню константу швидкості.

Рішення. Розглянемо (схематично), як змінюється кількість фенілдіазохлориду в часі:



$t = 0,$	n_0	0	0
$t > 0,$	$n_0 - x$	x	x
$t \rightarrow \infty,$	0	x_∞	x_∞

Як видно з цієї схеми, за умовою завдання практично відомо кількість фенілдіазохлориду (x), що розклався до даного моменту часу. Вона дорівнює кількості азоту, що виділився. Знаючи об'єм азоту при деякій температурі і

тиску, можна знайти його кількість за формулою $x = \frac{pV_t}{RT}$, де V_t - обсяг азоту

до моменту часу t . Початкова кількість фенілдіазохлориду (n_0) дорівнює кількості азоту, що виділився після закінчення процесу:

$$n_0 = x_\infty = \frac{pV_\infty}{RT}, \text{ де } V_\infty - \text{об'єм азоту після завершення процесу.}$$

Тоді можна виразити поточну концентрацію фенілдіазохлориду:

$$c_t = \frac{m}{V} = \frac{(n_0 - x)M}{m_0 / c_0} = \frac{(n_0 - x)M}{Mn_0} c_0 = \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty} c_0,$$

де m - маса фенілдіазохлориду в поточний момент часу, V - об'єм розчину, в якому протікає реакція, M - молекулярна маса фенілдіазохлориду, c_0 - його початкова концентрація, m_0 - його початкова маса.

Графік залежності поточної концентрації фенілдіазохлориду від часу представлений на рис. 1.1.

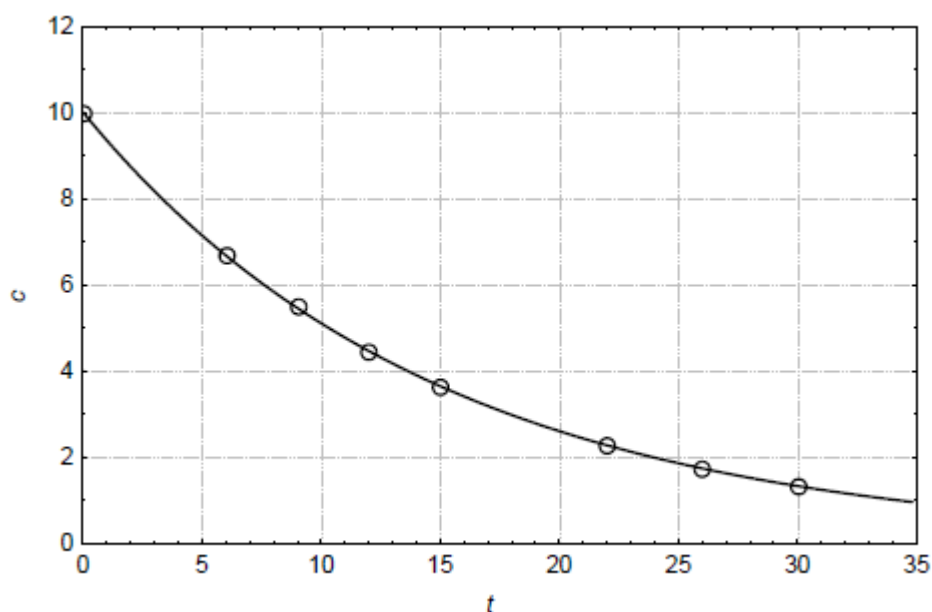


Рис. 1.1. Кінетична крива розкладу фенілдіазохлориду

1. *Інтегральний метод.* Для вирішення завдання виберемо метод підстановки, тобто висловимо припущення, що дана реакція - це реакція першого порядку. тоді

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_t} = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}.$$

Підрахуємо константи швидкості для різних моментів часу протікання реакції.

$t, \text{хв}$	6	9	12	15	22	26	30
$K \cdot 10^2, \text{хв}^{-1}$	6,70	6,63	6,76	6,71	6,75	6,74	6,70

Так як константи, розраховані для різних моментів часу протікання реакції, практично рівні між собою, то можна вважати, що дана реакція є реакцією першого порядку. Середнє значення константи швидкості $k = 6,71 \cdot 10^{-2} \text{хв}^{-1}$.

2. *Диференціальний метод.* Скористаємося спочатку графічним варіантом методу. Для цього необхідно розрахувати поточні концентрації фенілдіазохлориду і провести лінеаризацію:

$$\ln \frac{-\Delta c_i}{\Delta t_i} = \ln k + n \ln \bar{c}_i,$$

де $\Delta c_i = c_{i+1} - c_i$ - зміна концентрації речовини за період часу

$\Delta t_i = t_{i+1} - t_i$; $\bar{c}_i = \frac{c_{i+1} + c_i}{2}$ - середня за даний проміжок часу концентрація реагуючої речовини.

Розрахуємо значення логарифмів середніх концентрацій і швидкостей реакції для всіх інтервалів часу і занесемо дані в таблицю.

t	V_t	c_i	$\ln \bar{c}_i$	$\ln \frac{-\Delta c_i}{\Delta t_i}$	n
0,0	0,00	10,00	2,122	-0,595	1,06
6,0	19,3	6,690	1,808	-0,930	0,52
9,0	26,2	5,506	1,604	-1,037	1,45
12,0	32,4	4,443	1,398	-1,336	0,90
15,0	37,0	3,654	1,085	-1,617	1,02
22,0	45,1	2,264	0,692	-2,018	1,13
26,0	48,2	1,732	0,429	-2,316	
30,0	50,5	1,338			

Побудуємо графік залежності логарифма середньої швидкості від логарифма середньої концентрації (рис. 1.2), визначимо його нахил і відрізок, що відсікається на осі ординат. Тангенс кута нахилу отриманої прямої дорівнює 1,013, отже, можна вважати, що порядок реакції - перший. Константа швидкості реакції $k = \exp(-2,729) = 0,0653 \text{ хв}^{-1}$.

Порядок реакції також можна розрахувати диференціальним розрахунковим методом за формулою (3.12):

$$n = \frac{\ln(-\Delta c_1 / \Delta t_1) - \ln(-\Delta c_2 / \Delta t_2)}{\ln \bar{c}_1 - \ln \bar{c}_2}.$$

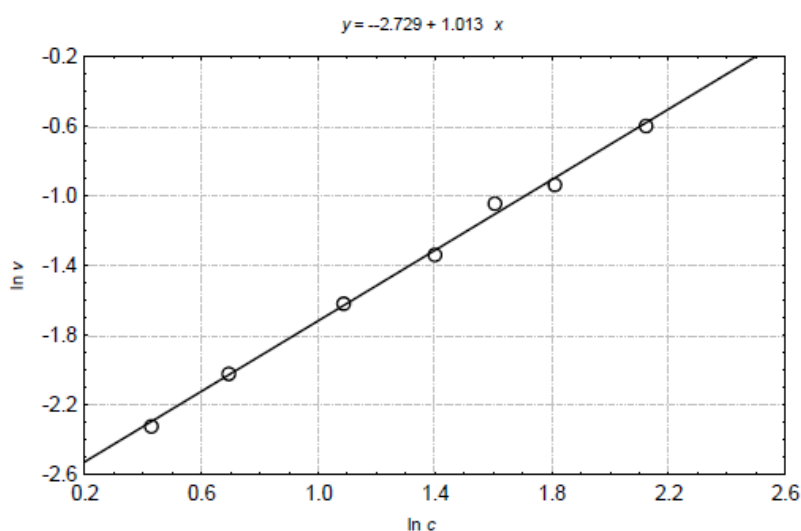


Рис. 1.2. Графік залежності логарифма швидкості реакції від логарифма поточної концентрації фенілдіазохлориду

Скористаємося таблицею і розрахуємо n для різних проміжків часу (див. останній рядок

таблиці). Як видно з даних таблиці, діапазон значень порядку реакції для різних інтервалів часу досить великий: від 0,52 до 1,45. Це пов'язано з похибкою вимірювання об'єму азоту, що виділяється. Однак середнє значення порядку реакції близьке до одиниці і дорівнює 1,016. Таким чином, результати, отримані за допомогою різних методів, виявилися близькими один до одного. В цілому, слід зазначити, що графічний варіант диференціального методу надійніше в порівнянні з розрахунковим варіантом.

Приклад 5. Вивчалася реакція взаємодії міді з пероксодисульфаатом аммонію:

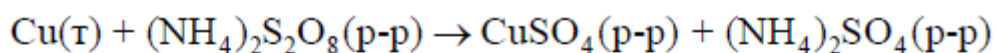


Реакція протікає в розчині. Початкова концентрація $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ дорівнювала 0,219 моль/дм³. За ходом цієї реакції стежили, вивчаючи зміну вмісту в розчині CuSO_4 . Отримані наступні результати:

$t, \text{хв}$	5	10	25
C_{CuSO_4}	0,010	0,020	0,048

Визначте порядок даної реакції.

Рішення. У загальному вигляді весь процес можна представити схемою:



$$\begin{array}{cccc} t = 0, & c_0 & 0 & 0 \\ t > 0, & c_0 - x & x & x \end{array}$$

Для визначення порядку реакції використовуємо диференціальний метод Вант-Гоффа, який дозволяє визначити порядок реакції за рівнянням (3.12):

$$n = \frac{\ln(-\Delta c_1 / \Delta t_1) - \ln(-\Delta c_2 / \Delta t_2)}{\ln \bar{c}_1 - \ln \bar{c}_2}.$$

1. Розрахуємо концентрацію вихідного реагенту $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ через 5, 10 і 25 хв від початку реакції. Так як з кожного моля $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ утворюється один моль CuSO_4 , то кількість витраченого $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ дорівнює кількості отриманого CuSO_4 :

$$c_1 = c_0 - x = 0,219 - 0,010 = 0,209 \text{ моль/дм}^3;$$

$$c_2 = 0,219 - 0,020 = 0,199 \text{ моль/дм}^3;$$

$$c_3 = 0,219 - 0,048 = 0,171 \text{ моль/дм}^3.$$

2. Розрахуємо значення зміни концентрацій вихідної речовини для різних моментів часу:

$$-\Delta c_1 / \Delta t_1 = -(0,199 - 0,209) / 5 = 0,020 \text{ моль/(\text{дм}^3 \text{ хв})}.$$

$$-\Delta c_2 / \Delta t_2 = -(0,171 - 0,199) / 15 = 0,0187 \text{ моль/(\text{дм}^3 \text{ хв})}.$$

3. Середнє значення концентрації на інтервалах часу:

- від t_1 до t_2

$$\bar{c}_1 = \frac{0,209 + 0,199}{2} = 0,204 \text{ моль/дм}^3;$$

- від t_2 до t_3

$$\bar{c}_2 = \frac{0,199 + 0,187}{2} = 0,193 \text{ моль/дм}^3.$$

4. Порядок реакції дорівнює:

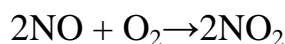
$$n = \frac{\ln 0,0200 - \ln 0,0187}{\ln 0,204 - \ln 0,193} = 0,77.$$

Висновок. Дробовий порядок реакції, визначений за експериментальними даними, вказує на більш складний механізм протікання даної реакції, ніж зображений у вигляді хімічного рівняння.

3.4 Задачі для самостійного вирішення

Інтегральні методи визначення порядку хімічної реакції

1. Для кінетичного аналізу була складена стехіометрична газова суміш з NO і O₂. В ході реакції

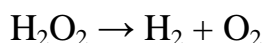


при T = 298 K спостерігалось наступна зміна періоду напіврозпаду газової суміші в залежності від початкового тиску:

$p_0 \cdot 10^{-4},$ Па	3,0 4	2,53	2,03	1,52	1,01
$t_{1/2}, \text{с}$	24, 7	35,6	55.3	98,7	223, 5

Визначте порядок даної реакції і розрахуйте середню константу швидкості.

2. При розкладанні пероксиду водню на платиновому каталізаторі відбувається виділення кисню за реакцією:

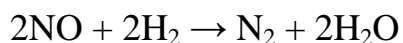


При вивченні кінетики цієї реакції спостерігалось наступна зміна в часі об'єму виділеного кисню:

$t, \text{хв.}$	9	15	20	28	∞
$V_{\text{O}}, \text{мл}$	3,3	5,3	6,5	8,1	15,6
2					

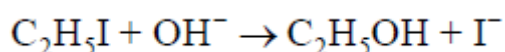
Визначте порядок даної реакції, середню константу швидкості і час розкладання 1/4 початкової кількості перекису водню.

3. Відновлення оксиду азоту (II) воднем протікає за рівнянням



Якщо вихідні гази взяті в еквівалентних кількостях при $0,454 \cdot 10^5$ Па, то їх тиск зменшився вдвічі за 102 с, якщо ж початковий тиск був $0,384 \cdot 10^5$ Па, то він зменшився вдвічі протягом 140 с. Визначте порядок реакції, загальний тиск газової суміші через 200 с.

4. При вивченні реакції

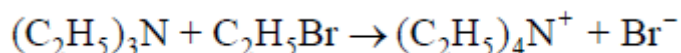


були виміряні часи напівперетворення для різних початкових концентрацій реагентів при температурі 298 К:

$c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} = c_{\text{OH}^-,0}, \text{M}$	0,010	0,025	0,050	0,075	0,100
$t_{1/2}, \text{хв}$	1110	445	220	150	110

Визначте порядок реакції і розрахуйте середню константу швидкості.

5. Реакція взаємодії триетиламіну з етилбромідом в бензолі

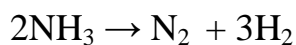


протікає при $T = 298$ К. При однакових початкових концентраціях реагентів ($c_0 = 0,1$ М) спостерігався наступний відсоток їх витрати (x) в часі:

$t, \text{с}$	300	100	1500	200
		0		0
$x, \%$	30,5	59,4	68,8	74,5

Визначте порядок реакції і розрахуйте середню константу швидкості даної реакції.

6. При дослідженні реакції розкладання аміаку при 900 °С на вольфрамовій дроті по реакції



були отримані наступні дані залежності періоду напіврозпаду від початкового тиску парів аміаку:

$p_0 \cdot 10^{-3},$ Па	3,33	5,3 3	10,66	18,63	33,00
$t_{1/2} \cdot 10^{-3},$ с	0,9	1,6 2	3,36	7,50	10,8

Визначте порядок реакції і розрахуйте середню константу швидкості даної реакції.

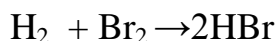
7. При вивченні реакції розкладу щавлевої кислоти під впливом 99,5% -й сірчаної кислоти при 50 ° С отримані наступні дані:

$t, \text{хв}$	0	120	240	420	600	900	1440
$c_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \cdot 10^3,$ моль/дм ³	2,5 0	2,10	1,77	1,3 6	1,05	0,6 5	0,31

Побудуйте графік залежності зміни концентрації щавлевої кислоти від часу.

Визначте порядок реакції по щавлевої кислоти і константу швидкості реакції.

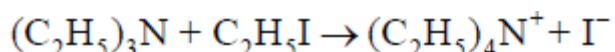
8. Вивчалася кінетика реакції



при $T = 574 \text{ K}$. Встановлено, що при однакових початкових концентраціях H_2 і Br_2 , рівних $c_1 = 0,04 \text{ моль / дм}^3$; $c_2 = 0,03 \text{ моль / дм}^3$; $c_3 = 0,02 \text{ моль / дм}^3$, їх концентрація зменшується на $1/4$ за час $t_1 = 97,4 \text{ хв}$; $t_2 = 129,8 \text{ хв}$; $t_3 = 194,7 \text{ хв}$.

Визначте порядок реакції і розрахуйте константу швидкості реакції.

9. Вивчалася кінетика реакції

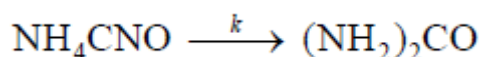


яка протікає в середовищі нітробензолу при 298 K . При однаковій початковій концентрації реагентів, що дорівнює $0,0198 \text{ M}$, зміна їх концентрації в часі відбувалося на величину x :

$t, \text{ c}$	1200	1800	2400	3600	4500	5400
$x \cdot 10^2,$	0,87	1,06	1,208	1,39	1,47	1,538
моль/дм^3	6	6		2	6	

Визначте порядок реакції і розрахуйте середню константу швидкості.

10. При вивченні кінетики реакції перетворення ціанату амонію в сечовину

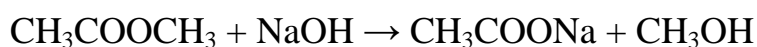


при $T = 308 \text{ K}$ були визначені часи напіврозпаду ціанату амонію при різних початкових концентраціях реагенту. Отримані наступні дані:

$c_{\text{NH}_4\text{CNO},0}, \text{ моль/дм}^3$	0,05	0,10	0,2
$t_{1/2}, \text{ год}$	37,03	19,15	9,45

Визначте порядок реакції і розрахуйте середню константу швидкості.

11. Вивчалася кінетика реакції омилення метилоцтового ефіру лугом

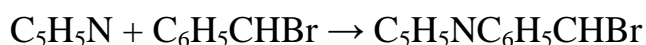


при 298 K . Фіксувалася зміна концентрації луку в часі.

$t, \text{хв.}$	0	3	5	7	10	15	∞
$c_{\text{NaOH}} \cdot 10^3,$ моль/дм ³	20	14,8	12,6	11,0	9,28	7,2	3,
			8	0		6	5

Розрахуйте зміну концентрації ефіру в часі. Визначте порядок даної реакції і обчисліть середню константу швидкості.

12. Реакція взаємодії піридину і бромистого бензилу



вивчалася в середовищі тетрагідрофурану. Для синтезу була обрана стехіометрична суміш вихідних речовин з початковою концентрацією 0,2 моль/дм³. За ходом реакції стежили за кількістю піридину, що вступив у реакцію до моменту часу t :

$t, \text{хв}$	244	574	939	1336	1880
					0
$c,$ моль/дм ³	0,17	0,148	0,127	0,110	0,093
	4				

Визначте порядок даної реакції і обчисліть середню константу швидкості.

13. При нагріванні дибромянтарна кислота розкладається на броммалеїнову і бромистоводневу кислоти за рівнянням



Кінетику цієї реакції досліджували титруванням проб однакового об'єму стандартним розчином лугу. При 323 К були отримані наступні результати:

$t, \text{хв.}$	0	214	380
$V_{\text{NaOH}},$	10,09	10,3	10,5

мл	5	5	7
----	---	---	---

Визначте порядок даної реакції, середню константу швидкості і час розкладання 1/4 початкової кількості дибромянтарної кислоти.

14. В результаті взаємодії β -фенілпропіонової кислоти з йодом відбувається утворення α , β -дйодкоричної кислоти за реакцією

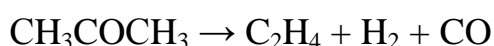


Кінетику цієї реакції вивчали при $T = 297,8 \text{ K}$ за швидкістю витрати йоду шляхом титрування його тіосульфатом. У реакцію вводили еквівалентні кількості йоду і фенілпропіонової кислоти. Були отримані наступні дані:

$t, \text{хв.}$	0	114	405	138	178	279
				8	0	0
$c_{\text{I}_2} \cdot 10^2, \text{моль/дм}^3$	2,5	2,13	1,5	0,79	0,66	0,46
	1		5			

Визначте порядок даної реакції і розрахуйте середню константу швидкості.

15. При протіканні реакції



загальний тиск газової суміші змінювався наступним чином:

$t, \text{хв.}$	0	6,5	13,0	19,9
$p \cdot 10^4$	4,14	5,43	6,50	7,49
, Па	9	9	5	1

Визначте порядок реакції і обчисліть середнє значення константи швидкості при температурі досліду 298 K.

16. Для реакції



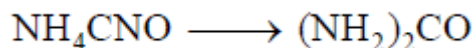
що протікає при 583,2 К і постійному об'ємі, тиск за 30 хв зменшився з $1,049 \cdot 10^5$ Па до $0,924 \cdot 10^5$ Па, а потім за той же проміжок часу з $0,714 \cdot 10^5$ Па до $0,624 \cdot 10^5$ Па. Визначте порядок реакції і загальний тиск газової суміші через 20 хв від початку досліду.

17. При вивченні реакції термічного розкладання ацетальдегіду при 518 ° С були отримані дані про частку ацетальдегіду ($1 - \alpha$), що не вступив в реакцію до моменту часу t :

$t, \text{с}$	0	42	85	105	160	195
$1 - \alpha$	1,00	0,90	0,81	0,78	0,68	0,63
α	0	0,10	0,19	0,22	0,32	0,37

Визначте порядок реакції, середню константу швидкості і період напіврозпаду.

18. Експериментально встановлено, що період напіврозпаду для реакції

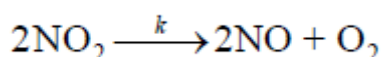


змінювався при зміні початкової концентрації NH_4CNO :

$c_{\text{NH}_4\text{CNO}}, \text{моль/дм}^3$	0,1	0,2	0,4
$t_{1/2}, \text{год}$	19,15	9,45	4,62

Визначте порядок реакції і розрахуйте середню константу швидкості.

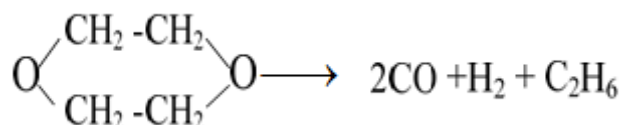
19. Реакція розпаду NO_2 протікає при малих тисках і високих температурах практично необоротно:



При початковій концентрації $c_{\text{NO}_2} = 10,6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ за 20 хв перетворюється в продукти реакції на 59,5%, а при початковій концентрації $c_{\text{NO}_2} = 6,3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ за 52хв перетворюється в продукти реакції на 35,4%.

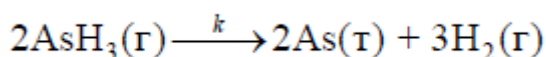
Визначте порядок реакції і середню константу швидкості даної реакції.

20. Реакція термічного розпаду діоксану при 504°C протікає за рівнянням



При початковій концентрації діоксану $1,066 \cdot 10^5$ Па половина вихідної речовини розпадається за 13,9 хв, а при $0,533 \cdot 10^5$ Па - за 19,0 хв. Визначте порядок реакції і розрахуйте значення середньої константи швидкості.

21. При $T = 583,2$ К $\text{AsH}_3(\text{г})$ розкладається по реакції:

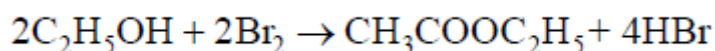


Кінетику цієї реакції вивчали шляхом вимірювання загального тиску газової суміші в часі ($V = \text{const}$). Отримані наступні дані:

t , год	0	5,5	6,5	8,0
$p \cdot 10^4$	9,75	10,74	10,90	11,
, Па	1	2	5	351

Визначте порядок даної реакції і розрахуйте середню константу швидкості.

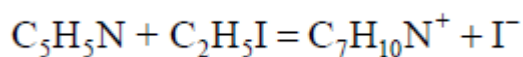
22. Кінетика реакції



вивчалася в надлишку спирту. Було встановлено, що період напіврозпаду Br_2 наступним чином змінюється зі зміною початкової концентрації бром:

$c_{\text{Br}_2,0} \cdot 10^3$, моль/дм ³	4	6	8
$t_{1/2}$, хв	3680	2450	1840

23. При вивченні реакції між піридином і етильйодидом



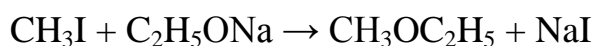
вимірювалася концентрація іонів I^- через певні проміжки часу. Для однакових концентрацій двох вихідних реагентів ($c_0 = 0,1 \text{ M}$) були отримані наступні дані:

t , с	235	465	720	1040	1440	1920	2370
$c_{\text{I}^-} \cdot 10^3$, М	15	26	35	44	52	59	64

Визначте порядок і обчисліть константу швидкості реакції.

Диференційні методи визначення порядку хімічної реакції

1. Для реакції

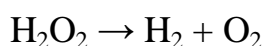


що протікає в середовищі етилового спирту при $T=321 \text{ K}$, були визначені дослідні значення концентрації CH_3I в різні моменти часу (початкові концентрації реагентів рівні між собою):

t , хв	0	180	360	540	720	900	1260	1620
c_i , моль/дм ³	0,100	0,080	0,065	0,056	0,049	0,044	0,036	0,030

Визначте порядок даної реакції і розрахуйте середню константу швидкості.

2. Для реакції між оксидом азоту і воднем

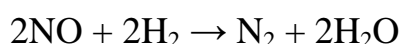


При вивченні кінетики цієї реакції спостерігалася наступна зміна в часі об'єму виділеного кисню:

t , хв.	9	15	20	28	∞
V_O , мл	3,3	5,3	6,5	8,1	15,6
2					

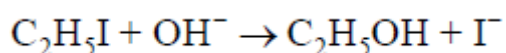
Визначте порядок даної реакції, середню константу швидкості і час розкладання 1/4 початкової кількості перекису водню.

3. Відновлення оксиду азоту (II) воднем протікає за рівнянням



Якщо вихідні гази взяті в еквівалентних кількостях при $0,454 \cdot 10^5$ Па, то їх тиск зменшився вдвічі за 102 с, якщо ж початковий тиск був $0,384 \cdot 10^5$ Па, то він зменшився вдвічі протягом 140 с. Визначте порядок реакції, загальний тиск газової суміші через 200 с.

4. При вивченні реакції

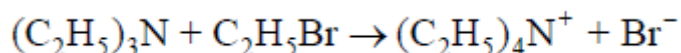


були виміряні часи напівперетворення для різних початкових концентрацій реагентів при температурі 298 К:

$c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} = c_{\text{OH}^-,0}$, М	0,010	0,025	0,050	0,075	0,100
$t_{1/2}$, хв	1110	445	220	150	110

Визначте порядок реакції і розрахуйте середню константу швидкості.

5. Реакція взаємодії триетиламіну з етилбромідом в бензолі

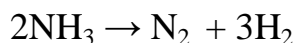


протікає при $T = 298$ К. При однакових початкових концентраціях реагентів ($c_0 = 0,1$ М) спостерігався наступний відсоток їх витрати (x) в часі:

$t, \text{с}$	300	100 0	1500	200 0
$x, \%$	30, 5	59,4	68,8	74,5

Визначте порядок реакції і розрахуйте середню константу швидкості даної реакції.

6. При дослідженні реакції розкладання аміаку при 900 °С на вольфрамової дроті по реакції



були отримані наступні дані залежності періоду напіврозпаду від початкового тиску парів аміаку:

$p_0 \cdot 10^{-3}, \text{Па}$	3,33	5,3 3	10,66	18,63	33,00
$t_{1/2} \cdot 10^{-3}, \text{с}$	0,9	1,6 2	3,36	7,50	10,8

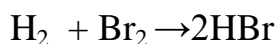
Визначте порядок реакції і розрахуйте середню константу швидкості даної реакції.

7. При вивченні реакції розкладу щавлевої кислоти під впливом 99,5% -й сірчаної кислоти при 50 ° С отримані наступні дані:

$t, \text{хв}$	0	120	240	420	600	900	1440
$C_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$	2,5 0	2,10	1,77	1,3 6	1,05	0,6 5	0,31

Побудуйте графік залежності зміни концентрації щавлевої кислоти від часу. Визначте порядок реакції по щавлевої кислоти і константу швидкості реакції.

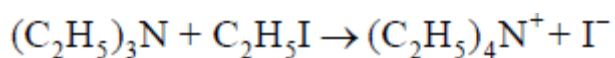
8. Вивчалася кінетика реакції



при $T = 574 \text{ K}$. Встановлено, що при однакових початкових концентраціях H_2 і Br_2 , рівних $c_1 = 0,04 \text{ моль / дм}^3$; $c_2 = 0,03 \text{ моль / дм}^3$; $c_3 = 0,02 \text{ моль / дм}^3$, їх концентрація зменшується на $1/4$ за час $t_1 = 97,4 \text{ хв}$; $t_2 = 129,8 \text{ хв}$; $t_3 = 194,7 \text{ хв}$.

Визначте порядок реакції і розрахуйте константу швидкості реакції.

9. Вивчалася кінетика реакції

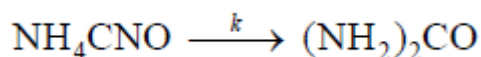


яка протікає в середовищі нітробензолу при 298 K . При однаковій початковій концентрації реагентів, що дорівнює $0,0198 \text{ M}$, зміна їх концентрації в часі відбувалося на величину x :

$t, \text{ c}$	1200	1800	2400	3600	4500	5400
$x \cdot 10^2,$	0,87	1,06	1,208	1,39	1,47	1,538
моль/дм^3	6	6		2	6	

Визначте порядок реакції і розрахуйте середню константу швидкості.

10. При вивченні кінетики реакції перетворення ціанату амонію в сечовину

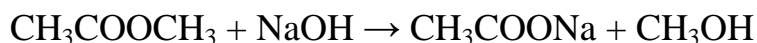


при $T = 308 \text{ K}$ були визначені часи напіврозпаду ціанату амонію при різних початкових концентраціях реагенту. Отримані наступні дані:

$c_{\text{NH}_4\text{CNO},0}, \text{ моль/дм}^3$	0,05	0,10	0,2
$t_{1/2}, \text{ год}$	37,03	19,15	9,45

Визначте порядок реакції і розрахуйте середню константу швидкості.

11. Вивчалася кінетика реакції омилення метилоцтового ефіру лугом

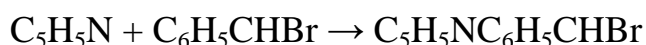


при 298 К. Фіксувалася зміна концентрації лугу в часі.

t , хв.	0	3	5	7	10	15	∞
$c_{\text{NaOH}} \cdot 10^3$, моль/дм ³	20	14,8	12,6	11,0	9,28	7,2	3,
			8	0		6	5

Розрахуйте зміну концентрації ефіру в часі. Визначте порядок даної реакції і обчисліть середню константу швидкості.

12. Реакція взаємодії піридину і бромистого бензилу



вивчалася в середовищі тетрагідрофурану. Для синтезу була обрана стехіометрична суміш вихідних речовин з початковою концентрацією 0,2 моль/дм³. За ходом реакції стежили за кількістю піридину, що вступив у реакцію до моменту часу t :

t , хв	244	574	939	1336	1880
					0
c , моль/дм ³	0,17	0,148	0,127	0,110	0,093
	4				

Визначте порядок даної реакції і обчисліть середню константу швидкості.

13. При нагріванні дибромянтарна кислота розкладається на броммалеїнову і бромистоводневу кислоти за рівнянням

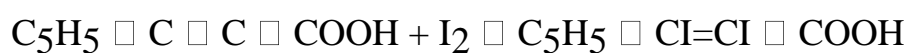


Кінетику цієї реакції досліджували титруванням проб однакового об'єму стандартним розчином лугу. При 323 К були отримані наступні результати:

$t, \text{хв.}$	0	214	380
$V_{\text{NaOH}},$	10,09	10,3	10,5
мл	5	5	7

Визначте порядок даної реакції, середню константу швидкості і час розкладання 1/4 початкової кількості дибромантарної кислоти.

14. В результаті взаємодії β -фенілпропіонової кислоти з йодом відбувається утворення α, β -дйодкоричної кислоти за реакцією

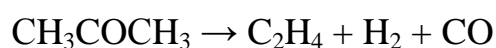


Кінетику цієї реакції вивчали при $T = 297,8 \text{ K}$ за швидкістю витрати йоду шляхом титрування його тіосульфатом. У реакцію вводили еквівалентні кількості йоду і фенілпропіонової кислоти. Були отримані наступні дані:

$t, \text{хв.}$	0	114	405	138	178	279
				8	0	0
$c_{\text{I}_2} \cdot 10^2, \text{моль/дм}^3$	2,5 1	2,13	1,5 5	0,79	0,66	0,46

Визначте порядок даної реакції і розрахуйте середню константу швидкості.

15. При протіканні реакції



загальний тиск газової суміші змінювався наступним чином:

$t, \text{хв.}$	0	6,5	13,0	19,9
$p \cdot 10^4$	4,14	5,43	6,50	7,49

, Па	9	9	5	1
------	---	---	---	---

Визначте порядок реакції і обчисліть середнє значення константи швидкості при температурі дослідy 298 К.

16. Для реакції



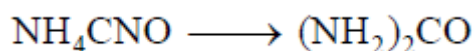
що протікає при 583,2 К і постійному об'ємі, тиск за 30 хв зменшився з $1,049 \cdot 10^5$ Па до $0,924 \cdot 10^5$ Па, а потім за той же проміжок часу з $0,714 \cdot 10^5$ Па до $0,624 \cdot 10^5$ Па. Визначте порядок реакції і загальний тиск газової суміші через 20 хв від початку дослідy.

17. При вивченні реакції термічного розкладання ацетальдегіду при 518 ° С були отримані дані про частку ацетальдегіду ($1 - \alpha$), що не вступив в реакцію до моменту часу t:

t, с	0	42	85	105	160	195
1 –	1,00	0,90	0,81	0,78	0,68	0,63
□	0	6	8	6	5	1

Визначте порядок реакції, середню константу швидкості і період напіврозпаду.

18. Експериментально встановлено, що період напіврозпаду для реакції

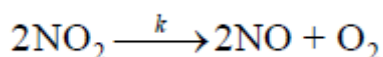


змінювався при зміні початкової концентрації NH_4CNO :

$c_{\text{NH}_4\text{CNO}}$, моль/дм ³	0,1	0,2	0,4
$t_{1/2}$, год	19,15	9,45	4,62

Визначте порядок реакції і розрахуйте середню константу швидкості.

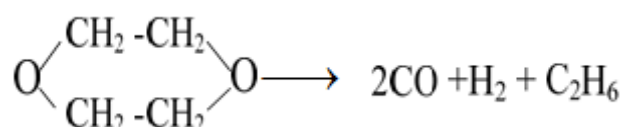
19. Реакція розпаду NO_2 протікає при малих тисках і високих температурах практично необоротно:



При початковій концентрації $c_{\text{NO}_2} = 10,6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ за 20 хв перетворюється в продукти реакції на 59,5%, а при початковій концентрації $c_{\text{NO}_2} = 6,3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ за 52хв перетворюється в продукти реакції на 35,4%.

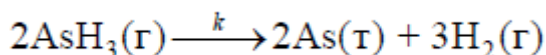
Визначте порядок реакції і середню константу швидкості даної реакції.

20. Реакція термічного розпаду діоксану при 504°C протікає за рівнянням



При початковій концентрації діоксану $1,066 \cdot 10^5$ Па половина вихідної речовини розпадається за 13,9 хв, а при $0,533 \cdot 10^5$ Па - за 19,0 хв. Визначте порядок реакції і розрахуйте значення середньої константи швидкості.

21. При $T = 583,2$ К $\text{AsH}_3(\text{г})$ розкладається по реакції:

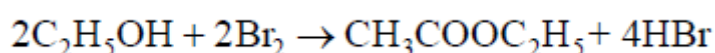


Кінетику цієї реакції вивчали шляхом вимірювання загального тиску газової суміші в часі ($V = \text{const}$). Отримані наступні дані:

t , год	0	5,5	6,5	8,0
$p \cdot 10^4$	9,75	10,74	10,90	11,
, Па	1	2	5	351

Визначте порядок даної реакції і розрахуйте середню константу швидкості.

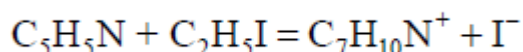
22. Кінетика реакції



вивчалася в надлишку спирту. Було встановлено, що період напіврозпаду Br_2 наступним чином змінюється зі зміною початкової концентрації броду:

$c_{\text{Br}_2,0} \cdot 10^3$, моль/дм ³	4	6	8
$t_{1/2}$, хв	3680	2450	1840

23. При вивченні реакції між піридином і етильодидом



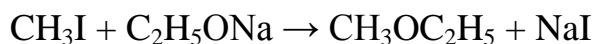
вимірювалася концентрація іонів I^- через певні проміжки часу. Для однакових концентрацій двох вихідних реагентів ($c_0 = 0,1 \text{ M}$) були отримані наступні дані:

t , с	235	465	720	1040	1440	1920	2370
$c_{\text{I}^-} \cdot 10^3$, М	15	26	35	44	52	59	64

Визначте порядок і обчисліть константу швидкості реакції.

Диференційні методи визначення порядку хімічної реакції

1. Для реакції

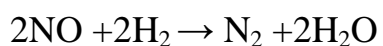


що протікає в середовищі етилового спирту при $T=321 \text{ K}$, були визначені дослідні значення концентрації CH_3I в різні моменти часу (початкові концентрації реагентів рівні між собою):

t , хв	0	180	360	540	720	900	1260	1620
c_i , моль/дм ³	0,100	0,080	0,065	0,056	0,049	0,044	0,036	0,030

Визначте порядок даної реакції і розрахуйте середню константу швидкості.

2. Для реакції між оксидом азоту і воднем



при 373 К було отримано такі кінетичні дані:

а) при початкових концентраціях реагентів $c_{\text{H}_2,0}=0,005 \text{ M}$, $c_{\text{NO},0}=0,1 \text{ M}$:

$t, \text{ хв}$	0	60	120	180	240	300	360	420
$c_{\text{H}_2} \cdot 10^2, \text{ M}$	0,50	0,40	0,32	0,26	0,20	0,16	0,13	0,10

б) при початкових концентраціях реагентів $c_{\text{H}_2,0}=0,1 \text{ M}$, $c_{\text{NO},0}=0,01 \text{ M}$:

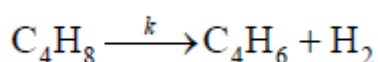
$t, \text{ хв}$	0	300	600	900	1200	1500	1800	210
$c_{\text{NO}} \cdot 10^2, \text{ M}$	1,00	0,90	0,82	0,75	0,69	0,64	0,60	0,56

в) при початкових концентраціях реагентів $c_{\text{H}_2,0}=0,05 \text{ M}$, $c_{\text{NO},0}=0,05 \text{ M}$:

$t, \text{ хв}$	0	360	720	1080	1440	1800	2160	2520
$c_{\text{H}_2} \cdot 10^2, \text{ M}$	5,0	3,9	3,3	2,9	2,6	2,4	2,3	2,1

Обчисліть порядок реакції за оксидом азоту, воднем і загальний порядок реакції. Розрахуйте середню константу швидкості.

3. Дегідрування н-бутилену до дивінілу на каталізаторі К-16 при температурі 600°C в присутності водяної пари можна представити схемою:



Проводилися вимірювання початкової швидкості цієї реакції при різних розведеннях н-бутилену водяною парою.

Отримані наступні результати:

$p_{\text{C}_4\text{H}_8,0} \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	8,822	4,664	3,160
$v_0 \cdot 10^2, \text{ моль}/(\text{дм}^3 \text{ год})$	2,62	2,10	1,83

Визначити порядок реакції і середнє значення константи швидкості.

4. Визначте порядок реакції стадії, яка визначає швидкість піролізу диборану (B_2H_6) при $100^\circ C$ зі зміни початкової швидкості процесу, як функції концентрації:

$c_{B_2H_6,0} \cdot 10^2, M$	2,15	1,550	0,850	0,433
$v_0 \cdot 10^4, \text{моль дм}^{-3}\text{год}^{-1}$	7,71	5,23	1,95	0,73

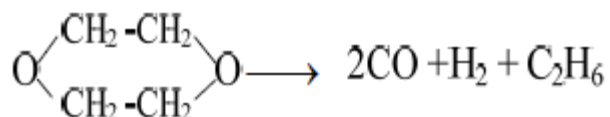
Розрахуйте середню константу швидкості даної стадії.

5. Вивчення термічного розкладання диметилсульфоксиду (DMSO) проводили при $340^\circ C$ шляхом вимірювання його концентрації. Отримані наступні результати:

t, c	0	300	600	900	1200	1500	1800	2100
$c_{DMSO} \cdot 10^3, \text{моль/дм}^3$	2,50	2,00	1,60	1,30	0,97	0,77	0,61	0,48

Визначте порядок реакції і розрахуйте значення середньої константи швидкості.

6. Реакція термічного розпаду діоксану при $504^\circ C$ протікає по рівнянню

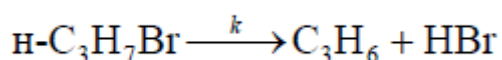


Парціальний тиск діоксану змінювався в часі таким чином:

$t, \text{хв}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$p \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	11	6,6	4,7	3,5	2,8	2,2	1,8	1,5	1,3	1,1	0,92

Визначте порядок реакції і розрахуйте значення середньої константи швидкості.

7. Вивчено залежність швидкості розпаду н-бромпропану:

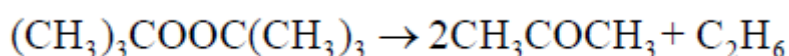


при 709 К від ступеня перетворення (α) вихідної речовини при початковому тиску $p_0 = 1,24 \cdot 10^4$ Па. Отримані наступні дані:

α , %	4,2 2	5,84	7,10	8,70	11,6 0
ν , Па/мин	38, 2	36,7	35,3	33,9	31,3

Визначте порядок реакції диференційним методом і розрахуйте середню константу швидкості.

8. При вивченні газофазної реакції розкладу пероксиду дитретбутилу:

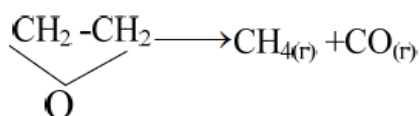


при 427,7 К спостерігалася наступна зміна тиску (p_i) пероксиду дитретбутилу в часі:

t , хв	0	12	24	36	48	60	72	84	96
$p_i \cdot 10^{-4}$, Па	2,5 3	1,9 7	1,5 9	1,2 7	1,0 2	0,795	0,631	0,513	0,40 9

Визначте порядок реакції диференційним методом, розрахуйте середню константу швидкості і період напіврозпаду.

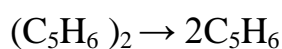
9. Визначте порядок реакції розкладу окису етилену



диференційним методом і розрахуйте константу швидкості ($V=\text{const}$), якщо при 687,7 К загальний тиск реакційної суміші змінювався з часом так:

$t, \text{хв}$	0	20	40	60	80	100	120	140	160
$p_i \cdot 10^{-4},$	1,50	1,8	2,0	2,2	2,4	2,56	2,6	2,73	2,7
Па		0	7	8	3		5		8

10. Для реакції дисоціації дициклопентадієну

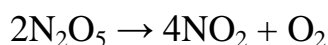


при 443 К спостерігалось наступне збільшення загального тиску газової суміші:

$t, \text{с}$	0	15	30	45	60	75	90	105	120
$p_i \cdot 10^{-4},$	1,5	1,9	2,2	2,4	2,5	2,6	2,7	2,77	2,8
Па	4	8	8	5	7	5	2		1

Визначте порядок реакції і розрахуйте значення середньої константи швидкості.

11. Оксид азоту (V) при 67°C розкладається за рівнянням



Для залежності загального тиску від часу отримані наступні дані:

$t, \text{с}$	0	90	180	270	360	450	540	630	720	810
$p_i \cdot 10^{-4},$	5,0	7,2	8,52	9,25	9,86	10,30	10,7	10,9	11,10	11,3
Па	2	3					0	0		0

Визначте порядок реакції диференціальним методом, розрахуйте значення середньої константи швидкості.

12. Утворення оцтової кислоти з оцтового ангідриду можливо за реакцією:

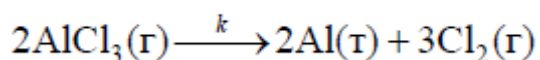


Вихідна концентрація оцтового ангідриду дорівнює 0,5 М. За ходом реакції стежили за зміною концентрації оцтової кислоти в часі. Отримані наступні дані:

t , хв	0	6	12	18	24	30	36	42	48
c , М	0,00	0,22	0,40	0,56	0,66	0,74	0,81	0,85	0,88
	0	0	0	0	0	0	2	4	8

Визначте порядок реакції диференціальним методом і розрахуйте значення середньої константи швидкості.

13. При 583,2 К $\text{AlCl}_3(\text{г})$ розкладається за реакцією

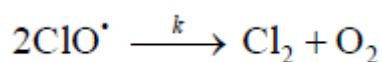


Під час реакції загальний тиск газової суміші змінювалося в часі таким чином (тиск парів алюмінію до уваги не брати):

t , год	0	2	4	6	8	10	12	14
$p_i \cdot 10^{-5}$, Па	1,20	1,24	1,29	1,32	1,36	1,39	1,42	1,45
	0	5	0	8	3	7	8	7

Визначте порядок реакції диференціальним методом і розрахуйте значення середньої константи швидкості.

14. Радикал ClO^\bullet швидко розпадається в результаті реакції:



Для залежності концентрації реагенту від часу отримані наступні дані:

$t \cdot 10^3, \text{ c}$	0,12	0,62	0,96	1,60	4,00	5,75
$c_{\text{CHO}}, \text{ M}$	8,49	8,09	7,10	5,79	4,77	3,95

Визначте порядок реакції диференційним методом і розрахуйте значення середньої константи швидкості.

15. При вивченні кінетики розпаду ацетальдегіду

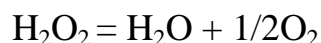


були отримані наступні дані зміни парціального тиску ацетальдегіду:

$t, \text{ c}$	0	720	144	216	288	360	4320	5040	5760	6480
			0	0	0	0				
$p_i \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	1,0	0,86	0,75	0,66	0,58	0,52	0,47	0,42	0,38	0,35
	0									

Визначте порядок даної реакції і розрахуйте середню константу швидкості.

16. При розкладанні 15 cm^3 пероксиду водню в присутності колоїдного срібла відбувається виділення кисню за реакцією



При вивченні кінетики цієї реакції спостерігалася наступна зміна в часі об'єму виділеного кисню, виміряного при 298 K і 101325 Па:

$t, \text{ c}$	0	60	120	180	240	360	480	600	∞
$V_{\text{O}_2}, \text{ cm}^3$	0,0	2,20	3,48	4,22	4,69	5,24	5,54	5,72	6,23

Визначте порядок даної реакції диференційним методом і середню константу швидкості реакції.

17. Реакція розкладу аміаку на гарячому вольфрамовому дроті протікає за рівнянням

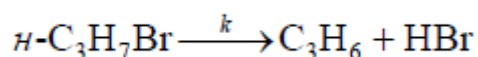


Кінетика цього процесу вивчалася шляхом вимірювання загального тиску системи в часі. Були отримані наступні дані:

$t, \text{с}$	0	60	120	180	240	300	360	420	480	540	600
$p \cdot 10^{-4},$	2,8	3,0	3,19	3,39	3,5	3,75	3,94	4,1	4,32	4,50	4,69
Па	2	2			7			2			

Визначте порядок реакції диференційним методом і розрахуйте середню константу швидкості.

18. Вивчено залежність швидкості розпаду н-бромпропану



при 709 К. Отримані наступні дані зміни загального тиску газової суміші в часі:

$t, \text{хв}$	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270
$p \cdot 10^{-4},$	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	1,6	1,6	1,72	1,7	1,7
Па	5	5	5	2	8	3	8		6	9

Визначте порядок даної реакції диференційним методом і розрахуйте середню константу швидкості.

19. Кінетика реакції розкладання диметилового ефіру, що протікає за рівнянням

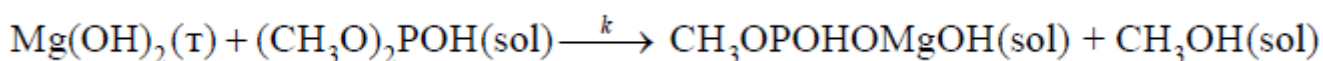


вивчалася в посудині постійного обсягу шляхом вимірювання тиску газової суміші в часі. Були отримані наступні дані:

$t, \text{с}$	0	360	720	1080	1440	1800	2160	2520	2880	3240
$p \cdot 10^{-4},$	2,0	3,04	3,72	4,228	4,55	4,81	4,99	5,14	5,26	5,36
Па	0				2	0	6	6	2	4

Визначте порядок реакції диференційним методом і розрахуйте середню константу швидкості.

20. Досліджувалася кінетика реакції модифікації гідроксиду магнію диметилфосфітом в рідкій фазі:



Як розчинник використовувався нітробензол. Так як взятий для реакції гідроксид магнію знаходиться в твердій фазі, то його концентрація в розчині визначається розчинністю і зберігається протягом усього процесу постійною. Уявний порядок реакції за цим реагентом дорівнює нулю. Оцініть порядок реакції за диметилфосфітом (ДМФ) і константу швидкості даної реакції, якщо відома зміна початкової швидкості процесу при зміні початкової концентрації диметилфосфіту:

$c_{\text{ДМФ}}^0 \cdot 10^2, \text{М}$	5,0	4,9	3,8	2,5
$v_0 \cdot 10^3, \text{моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$	1,052	1,070	0,699	0,499

21. При вивченні кінетики розкладання бромного нітрозилу за реакцією

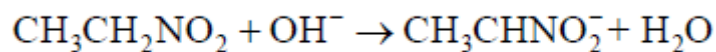


отримані наступні дані:

$t, \text{хв}$	0	18	36	54	72	90	108	126	144
$c_{\text{NOBr}} \cdot 10^2, \text{М}$	2,54	1,87	1,48	1,16	0,97	0,80	0,68	0,58	0,50

Визначте порядок реакції диференційним методом і розрахуйте значення середньої константи швидкості.

22. Для реакції



був приготований розчин, що містить 0,005 М нітроетану і 0,005 М NaOH. За ходом реакції спостерігали шляхом титрування 20 мл аліквоти реакційної суміші соляною кислотою концентрації 0,005 М. Отримані наступні дані:

t , хв	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27
V_{HCl} , мл	19, 9	12, 6	9, 3	7, 3	6, 0	5, 1	4,4	4, 0	3, 5	3,2

Визначте порядок реакції диференційним методом і розрахуйте значення середньої константи швидкості.

Розділ 4. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

4.1 Вплив температури на швидкість хімічної реакції

З підвищенням температури швидкість реакції, як правило, підвищується, а концентрація речовин від температури не залежить, відповідно, підвищення швидкості відбувається за рахунок підвищення константи швидкості. Кількісно ця залежність визначається основним рівнянням хімічної кінетики Арреніуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (4.1)$$

де A – передекспоненціальний множник, який є постійним для конкретної реакції; E - енергія активації реакції, яка означає надлишок енергії, що більша за середню, якою повинні володіти молекули, щоб при зіткненні між ними могла відбутися хімічна взаємодія.

Таким чином, енергія активації – це енергетичний бар'єр, який повинні подолати взаємодіючі частинки. Очевидно, чим більше цей бар'єр, тим менше активних, тобто здатних до взаємодії частинок, тому швидкість процесу буде нижчою. При значній величині E може трапитись, що впродовж тривалого часу не знайдеться ні однієї пари частинок, які здатні до взаємодії; в такому випадку кажуть про загальмованість процесу з кінетичних причин. Так як енергія активації є надлишок енергії, що більша за середню, то за своїм визначенням вона не може бути від'ємною, і якщо вона наближається до нуля,

то, відповідно, для взаємодії не потрібно надлишок енергії, і більшість молекул, які мають середній запас енергії, будуть активними. В цьому випадку швидкість процесу максимальна і практично не буде залежати від температури. Енергія активації є другою важливою характеристикою процесу. Логарифмуючи рівняння (4.1) і диференціюючи за T (за умови, що E і A не залежить від температури), отримаємо:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (4.2)$$

Оскільки $E > 0$, то з підвищенням температури константа швидкості будь-якої реакції зростає, при тому тим інтенсивніше, чим вище величина E . При $E \rightarrow 0$, $k \rightarrow A$ швидкість реакції перестає залежати від температури.

При інтегруванні (4.2) при $E = \text{const}$, отримаємо вираз

$$\ln k = -\frac{E}{R \cdot T} + \text{const.} \quad (4.3)$$

В координатах $\ln k = -1/T$ ця залежність виражається прямою, тангенс кута нахилу якого дозволяє визначити величину E з експериментальних даних. Інтегрування виразу (4.3) в проміжку від T_1 до T_2 приводить до співвідношення $\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$, з якого знаходять енергію активації процесу:

$$E = \left(\frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}. \quad (4.4)$$

Вираз (4.4) дозволяє розрахувати енергію активації за двома значеннями констант швидкостей k_1 і k_2 , які отримані при двох температурах T_1 і T_2 .

4.2 Приклади вирішення задач

Приклад 1. Константа швидкості деякої реакції зі збільшенням температури змінювалась наступним чином: $t_1 = 20^\circ\text{C}$; $k_1 = 2,76 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$; $t_2 = 50^\circ\text{C}$; $k_2 = 137,4 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Визначте температурний коефіцієнт константи швидкості хімічної реакції.

Рішення. Правило Вант-Гоффа дозволяє розрахувати температурний коефіцієнт константи швидкості за співвідношенням

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}};$$
$$\gamma = \sqrt[10]{\frac{k_2}{k_1}} = \sqrt[10]{\frac{137,4 \cdot 10^{-4}}{2,76 \cdot 10^{-4}}} = 3,64.$$

Знайдене значення температурного коефіцієнту відповідає правилу Вант-Гоффа.

Приклад 2. Біля температури 1000 К залежність константи швидкості деякої реакції від температури виражається рівнянням ($[k] = \text{мин}^{-1}$)

$$\ln k = -\frac{58960}{T} + 2,4 \ln T + 36.$$

Розрахуйте енергію активації і передекспоненційний множник для залежності константи швидкості цієї реакції від температури.

Рішення. Для вирішення задачі скористаємося рівнянням:

$$k = AT^m e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Тоді

$$\ln k = \ln A + m \ln T - \frac{E_a}{RT}.$$

Порівнюючи отриманий вираз з залежністю логарифма константи швидкості

від температури, що наведена в умові задачі очевидно отримаємо:

$$\ln A = 36; m = 2.4; E_a/R = 58960.$$

Звідси

$$A = 4,31 \cdot 10^{15} \text{ хв}^{-1}; E_a = 490,0 \text{ кДж/моль}.$$

Приклад 3. Реакція розкладу спазмолітину в розчині є реакцією першого порядку. Період напіврозпаду спазмолітину при 25 °С становить 104 год., а при 35 °С дорівнює 39 год. Визначте енергію активації і температурний коефіцієнт константи швидкості. Розрахуйте час за який розкладеться 90% спазмолітину при 45 °С.

Рішення

1. Константа швидкості реакції першого порядку пов'язана з періодом напіврозпаду наступним співвідношенням:

$$k = \frac{1}{t}$$
$$E_a = \frac{RT_2T_1}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 308}{10} \ln \frac{104}{39} = 74846 \text{ Дж/моль}.$$

Відношення констант швидкостей для двох температур можна замінити відношенням їх періодів напівперетворення:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = \frac{104}{39} = 2,625.$$

2. Енергію активації даної реакції розрахуємо за співвідношенням:

3. Так як різниця температур складає десять градусів, то температурний коефіцієнт константи швидкості дорівнює:

$$\gamma = \frac{k_2}{k_1} = \frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = \frac{104}{39} = 2,625.$$

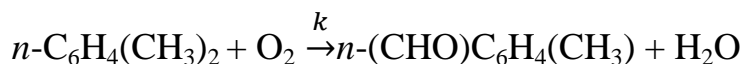
4. Знайдемо константу швидкості реакції при 45 °C:

$$k_3 = k_1 \cdot e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right)} = 0.0466 \text{ год}^{-1}$$

Тоді час за який розкладеться 90 % спазмолітину при 45 °С становить:

$$t = \frac{1}{k_3} \ln \frac{1}{1 - \alpha} = \frac{1}{0.0446} \ln \frac{1}{1 - 0.9} = 51.7 \text{ год} = 51 \text{ год } 42 \text{ хв.}$$

Приклад 4. При окисненні *n*-ксилолу киснем (кисень взятий в значному надлишку) утворюється *n*-толуоловий альдегід за реакцією



Експериментально було отримані наступні значення експериментальної константи швидкості при низьких температурах: $k_1 = 0,114 \text{ хв}^{-1}$ ($T_1 = 433 \text{ K}$); $k_2 = 0,215 \text{ хв}^{-1}$ ($T_2 = 453 \text{ K}$); $k_3 = 0,383 \text{ хв}^{-1}$ ($T_3 = 473 \text{ K}$); $k_4 = 0,653 \text{ хв}^{-1}$ ($T_4 = 493 \text{ K}$). Розрахуйте енергію активації і передекспоненційний множник для даної реакції.

Рішення

1. Розрахуємо енергії активації для двох діапазонів температура і їх середнє значення:

$$E_{a,1} = \frac{RT_2T_1}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,314 \cdot 453 \cdot 433}{20} \ln \frac{0,215}{0,114} = 51731,7 \text{ Дж/моль};$$

$$E_{a,2} = \frac{RT_3T_4}{(T_4 - T_3)} \ln \frac{k_4}{k_3} = \frac{8,314 \cdot 493 \cdot 473}{20} \ln \frac{0,653}{0,383} = 51719,8 \text{ Дж/моль};$$

$$E_{\text{cp}} = E_{a,1} + E_{a,2} = (51731,7 + 51719,8)/2 = 51725,4 \text{ Дж/моль}.$$

2. Передекспоненційний множник для даної реакції розрахуємо за формулою:

$$\ln A = \ln k_1 + \frac{E_a}{RT_1} = \ln 0.114 + \frac{51725.4}{8.314 \cdot 433} = 12.2; A = 1.98 \cdot 10^5 \text{ хв}^{-1}.$$

4.3 Задачі для самостійного вирішення

1. Константа швидкості реакції омилення оцтово-стилового ефіру розчином луку при температурі 282,4 К становить $2,37 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{хв})$, а при температурі 287,4 К дорівнює $3,2 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{хв})$. Знайти при якій температурі константа швидкості даної реакцій дорівнює 4?

2. Експериментально вивчена залежність швидкості мутаротації α -глюкози від температури. Отримані наступні дані:

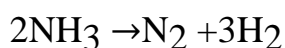
T, K	273	298	323
$k \cdot 10^5, \text{мин}^{-1}$	1,05	14,36	129,60

Визначте константи A , m і E_a в рівнянні залежності константи швидкості від температури: $k = AT^m e^{-E_a / RT}$ Константа швидкості складної реакції виражається через константи швидкості елементарних стадій наступним чином:

$$k = \frac{k_1 k_2 k_4}{k_3}.$$

Визначте енергію активації складної реакції через відповідні величини, що належать до елементарних стадій.

3. Реакція розкладу аміаку на гарячому вольфрамовому дроті:

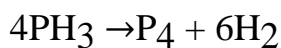


Експериментально отримані наступні значення періоду напіврозпаду при різних температурах і початковому тиску парів аміаку $7,98 \cdot 10^3 \text{ Па}$:

$t, ^\circ\text{C}$	900	1000	1100
$t_{1/2} \cdot 10^{-3}, \text{с}$	2,51	0,48	0,18

Розрахуйте енергію активації і передекспоненційний множник даного процесу, якщо порядок реакції нульовий.

4. Залежність константи швидкості розкладу фосфіну



від температури виражається рівнянням

$$\lg k = -\frac{1896}{T} + 2 \lg T + 12,130.$$

Розрахуйте значення опитної енергії активації даної реакції при 900 K і виведіть рівняння залежності експериментальної енергії активації від температури, якщо рівняння залежності константи швидкості від температури представлено у вигляді: $k = AT^m e^{-E_a / RT}$

5. Для деякої реакції першого порядку при температурах 613 К, 633 К і 653 К константи швидкості реакцій відповідно становлять 1,183; 2,251 і 3,956 год⁻¹. Розрахуйте енергію активації і передекспоненційний множник даного процесу.

6. Константа швидкості синтезу йодоводню з простих речовин дорівнює: при 302 °С $k_1 = 0,475$ дм³/(моль·год), при 374 °С $k_2 = 18,8$ дм³/(моль·год). Розрахуйте температурний коефіцієнт швидкості і енергію активації даного процесу. Розрахуйте константу швидкості при температурі 500 °С.

7. Термічний розклад оксиду азоту (IV) в газовій фазі – реакція другого порядку. Експериментально визначені константи швидкості даної реакції при різних температурах мають такі значення:

$t, ^\circ\text{C}$	350	375	400	425
$k, \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	1,57	3,59	7,73	15,80

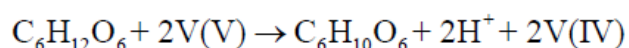
Розрахуйте енергію активації і передекспоненційний множник для даної реакції.

8. Окиснення оксиду азоту (II) киснем повітря – реакція третього порядку. Константи швидкості даної реакції при різних температурах наведені в таблиці.

$t, ^\circ\text{C}$	80	143	228	300	413	564
$k \cdot 10^{-9}, \text{ см}^6/(\text{моль} \cdot \text{с})$	41,8	20,2	10,1	7,1	4,0	2,8

Розрахуйте енергію активації і передекспоненційний множник для даної реакції.

9. При вивченні кінетики окиснення інозитола ванадієм (V) за реакцією



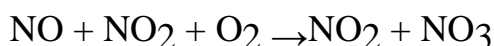
були отримані наступні значення експериментальної константи швидкості при різних температурах: $k_1 = 0,384 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ($T_1 = 308 \text{ К}$); $k_2 = 0,996 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ($T_2 = 318 \text{ К}$). Розрахуйте значення енергії активації і передекспоненційного множника даної реакції.

10. За допомогою правила Вант-Гоффа вирахуйте при якій температурі реакція закінчиться за 15 хв., якщо при температурі 20 °С необхідно було 120 хв.

Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3.

11. Константа швидкості окиснення метанолу диметилдіоксираном при 25 °С дорівнює $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Енергія активації процесу дорівнює 67,4 кДж/моль. Розрахуйте значення передекспоненційного множника даної реакції і константу швидкості при температурі 40 С.

12. Окиснення оксидів азоту киснем в області температур 300 – 500 К є реакцією третього порядку і перебігає за рівнянням

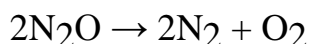


Залежність константи швидкості цієї реакції від температури виражається рівнянням

Розрахуйте значення констант швидкостей при температурах 300 К і 500 К і температурний коефіцієнт константи швидкості. Чи відповідає визначений коефіцієнт правила Вант-Гоффа?

$$k = 8,0 \cdot 10^{-41} e^{\frac{3325,6}{RT}} \text{ см}^6/\text{с}.$$

13. Для реакції



константа швидкості при температурі 986 К дорівнює $6,72 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{хв})$, а при температурі 1165 К дорівнює $977,0 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{хв})$. Розрахуйте енергію активації і константу швидкості при 1053 К. Чому дорівнює період напіврозпаду N_2O при температурі 1053 К, якщо початковий тиск оксиду азоту становить 10^4 Па ?

14. Розклад $\text{CH}_2\text{ClOONO}_2$ (пероксинітрат) перебігає в середовищі азоту (N_2) за рівнянням

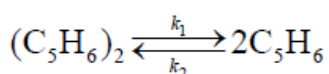
$\text{CH}_2\text{ClOONO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{ClOO} + \text{NO}_2$ Константа швидкості цієї реакції при 298 К дорівнює $0,55 \text{ с}^{-1}$, а при температурі 338 К дорівнює $46,2 \text{ с}^{-1}$. Розрахуйте значення енергії активації і передекспоненційного множника даної реакції.

15. Константа швидкості розкладу оксиду азоту (V) при 35 °С дорівнює $8,76 \cdot$

10^{-3} хв^{-1} , а при 45°C дорівнює $2,99 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$. Розрахуйте значення енергії активації і передекспоненційного множника даної реакції у вказаному інтервалі температур.

16. Для деякої реакції другого порядку з початковою концентрацією $0,8 \text{ моль/дм}^3$ при підвищенні температури на 20°C час досягнення ступені перетворення речовини, що дорівнює $\square = 25\%$, змінилось с 20 до 5 хв. Розрахуйте значення енергії активації і передекспоненційного множника даної реакції.

17. Для реакції дисоціації дициклопентадієну



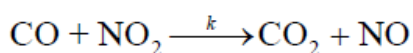
відношення констант швидкостей прямої реакції при двох температурах: $t_1 = 170^\circ\text{C}$ и $t_2 = 180^\circ\text{C}$ дорівнює 0,416. Розрахуйте енергію активації прямої і зворотної реакцій, якщо зміна внутрішньої енергії для цього процесу $\Delta_r U^\circ = -545 \text{ кДж/моль}$.

18. Константа швидкості реакції



при $t_1 = 22^\circ\text{C}$ дорівнює $2,85 \cdot 10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$, при $t_2 = 40^\circ\text{C}$ дорівнює $0,22 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$, а при $t_3 = 50^\circ\text{C}$ дорівнює $0,68 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$. Розрахуйте значення енергії активації і передекспоненційного множника даної реакції.

19. Залежність константи швидкості реакції



від температури в інтервалі температур від 298 до 2000 К описується рівнянням

$$\ln k = 22,61 - \frac{17009}{T}.$$

Розрахуйте значення енергії активації даної реакції, передекспоненційний множник і константу швидкості при 1000 К, рахуючи, що ця реакція є реакцією

другого порядку.

20. Взаємодія *трет*-бутилу з масляним альдегідом в середовищі CCl_4 являє собою оборотну хімічну реакцію. Відомо, що так як змінюються константи швидкостей прямого і оборотного процесів з температурою:

$t, ^\circ\text{C}$	20	30	40
$k_1, \text{дм}^3/(\text{моль}\cdot\text{хв})$	0,6	0,75	93,81
$k_2 \cdot 10^2, \text{хв}^{-1}$	1,1	1,8	3,0

Розрахуйте енергію активації прямої і оборотної реакцій, значення передекспоненційного множника і зміна внутрішньої енергії цього процесу. Опишіть як змінюється константи рівноваги цього процесу з температурою.

21. Розклад $\text{CCl}_3\text{OONO}_2$ (пероксинітрат) перебігає в середовищі азоту (N_2) за рівнянням

$$\text{CCl}_3\text{OONO}_2 \longrightarrow \text{CCl}_3\text{OO} + \text{NO}_2$$

Константа швидкості цієї реакції при 298 К дорівнює $0,19 \text{ с}^{-1}$, а при температурі 308 К дорівнює $1,32 \text{ с}^{-1}$. Розрахуйте значення енергії активації і передекспоненційний множник даної реакції.

22. Методом хеміолюмінісценції у видимій (350-650 нм) і ІЧ (1000-1300 нм) областях спектру вивчена кінетика радикального розпаду ди-*трет*-бутилтриоксиду в різних розчинниках: CFCl_3 і CH_2Cl_2 в інтервалі температур від -20 до 7 $^\circ\text{C}$. Отримані наступні активаційні параметри розпаду:

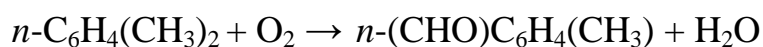
Розчинник	$\ln A (\text{с}^{-1})$	$E, \text{кДж/моль}$
CFCl_3	$14,8 \pm 1,2$	$90,4 \pm 5,9$
CH_2Cl_2	$14,1 \pm 1,6$	$84,1 \pm 7,9$

Розрахуйте середнє значення константи швидкості розпаду при температурах -20 і 7 $^\circ\text{C}$ в різних розчинниках. Що більше впливає на зміну кінетики реакції розпаду: температура чи розчинник?

23. Речовина розкладається двома паралельними шляхами з константами швидкості k_1 і k_2 . Яка різниця енергій активацій цих процесів, якщо при 10 $^\circ\text{C}$

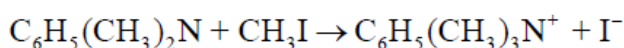
відношення цих констант швидкості $k_1 / k_2 = 10$, а при 40 °С $k_1 / k_2 = 0,1$?

24. При окисненні *n*-ксилолу киснем (кисень взятий в значному надлишку) утворюється *n*-толуоловий альдегід за реакцією



Експериментально були визначені наступні значення експериментальної константи швидкості при різних температурах: $k_1 = 0,114 \text{ мин}^{-1}$ ($T_1 = 433 \text{ К}$); $k_2 = 0,215 \text{ мин}^{-1}$ ($T_2 = 453 \text{ К}$); $k_3 = 0,383 \text{ мин}^{-1}$ ($T_3 = 473 \text{ К}$); $k_4 = 0,653 \text{ мин}^{-1}$ ($T_4 = 493 \text{ К}$). Розрахуйте значення енергії активації і передекспоненційний множник даної реакції.

25. При дослідженні кінетики взаємодії диметилбензиламіну з йодистим метилом в нітробензолі

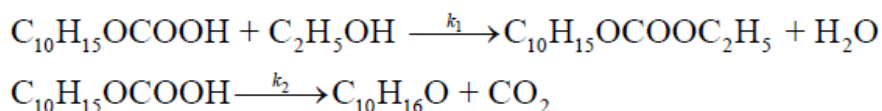


були отримані наступні дані:

$T, \text{ К}$	273,2	283,2	293,3	303,0
$k \cdot 10^3, \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	0,922	1,640	2,800	4,610

Розрахуйте енергію активації і передекспоненційний множник для даної реакції.

26. Реакція розкладу кислоти $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OSO}_3\text{H}$ проводиться в середовищі абсолютного етанолу і протікає по двох напрямках з константами швидкостей k_1 і k_2 :



Яка різниця енергій активації цих процесів, якщо при 298 К відношення констант швидкостей $k_1 / k_2 = 0,99$, а при 338 К – $k_1 / k_2 = 2$?

Список літератури

1. В.Л. Чумак, С.В. Іванов. Фізична хімія, Київ, книжкове видавництво Національного авіаційного університету, 2007. - 647с.
2. Е.Н. Еремін. Основы химической кинетики, Учебное пособие для университетов и химико-технологических вузов. Издание второе, дополненное. – М. – Высшая школа, 1976, 375с.
3. Р. Шмид, В.Н, Сапунов. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций: Перевод с английского. – Москва, Мир, 1985. – 264с.
4. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики: Учебник для химических факультетов университетов. – 4-е издание., переработанное и дополненное. – М.: Высшая школа., 1984. – 463с.
5. Г.М. Панченков, В.П. Лебедев Химическая кинетика и катализ. Учебное пособие для вузов.- 3-е изд. Испр. И доп. – М., Химия, 1985. – 592с.
6. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций: Учеб. Пособие для хим. спец. вузов. – 2-е изд. перераб и доп. – М.: Высш. шк., 1988. – 391с.: ил.
7. Т. Келети. Основы ферментативной кинетики: Перевод с английского. – М.: Мир, 1990. – 350 с.
8. С. Бенсон. Основы химической кинетики: Перевод с английского. – М.: Мир, 1964. – 604 с.
9. К. Лейдлер. Кинетика органических реакций: Перевод с английского. – М.: Мир, 1966. – 350с.
10. Хоффман Рейнгарт В. Механизмы химических реакций. - Пер. с нем., М.: Химия, 1979.— 304с.

11.Л. Гаммет. Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы органических реакций: Перевод с английского. – М.: Мир, 1972. – 534с.

Додаток А

Відповіді до Розділу 1

1. 1,5, ні, ні

$$2. \quad v = -\frac{1}{2} \frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_{N_2O_4}}{dt} = \frac{dC_{O_2}}{dt}$$

$$3. \quad n_{O_2} = 1; n_{CO} = 2; 3; v = -\frac{1}{2} \frac{dC_{CO}}{dt} = -\frac{dC_{O_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_{CO_2}}{dt}$$

$$4. \quad n_A = 2; 2; v = -\frac{1}{2} \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{4} \frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_C}{dt}$$

$$5. \quad n_A = 2; n_B = 1; 3; v = -\frac{1}{2} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_C}{dt} = \frac{dC_D}{dt} = \frac{dC_E}{dt}$$

$$6. \quad n_A = 1; n_B = 1; 2; v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_C}{dt} = \frac{dC_D}{dt}$$

$$7. \quad v = kC_{CH_3NC}; v = kC^2_{CH_3NC};$$

$$8. \quad v = -\frac{1}{2} \frac{dp_{N_2O_5}}{dt} = -\frac{RT}{2} \frac{dn_{N_2O_5}}{Vdt} = -\frac{RT}{2} \frac{dc_{N_2O_5}}{dt}$$

$$9. \quad v = -\frac{dc_{H_2O}}{dt} = \frac{dc_{Cr_2O_7^{2-}}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{CrO_4^{2-}}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{H^+}}{dt};$$

$$pH = -\lg(2(c_{0, Cr_2O_7^{2-}} - c_{Cr_2O_7^{2-}}))$$

$$10. [k] = \text{дм}^6 / (\text{моль}^2 \cdot \text{с}) = 2,76 \cdot 10^{-42} \text{ см}^6 / \text{с}$$

$$11. [k] = \text{дм}^3 / (\text{моль} \cdot \text{с}) = 1,66 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3 / \text{с}$$

14. а) 1; б) 2

15. Прямая в 3 рази, оборотна в 9 разів

19. 5,95

20. 0,599 атм; 2,2 атм

$$21. [k] = \text{моль} / (\text{дм}^3 \cdot \text{с}) = 6,02 \cdot 10^{-20} \text{ л} / (\text{см}^3 \cdot \text{с})$$

$$22. v = -\frac{r_{H_2O_2}}{2} = r_{O_2} = \frac{r_{H_2O}}{2}$$

$$23. 9,16 \cdot 10^{-3} \text{ моль / (дм}^3 \cdot \text{хв)}$$

$$25. 1,065 \text{ моль / (дм}^3 \cdot \text{с)}; 1,704 \text{ моль / (дм}^3 \cdot \text{с)}$$

Відповіді до Розділу 2

Кінетика односторонніх реакцій в закритих системах

$$1. k = 9,7 \cdot 10^{-6} \text{ років}^{-1}; t = 5,29 \cdot 10^3 \text{ років}$$

$$2. k = 3,47 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}; v = 3,47 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}};$$

$$3. t_{1/2} = 2,24 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$$

$$4. k = 0,13 \text{ років}^{-1}; t_{1/2} = 2,21 \text{ рік}$$

$$5. k = 0,0505 \text{ хв}^{-1}$$

$$6. t_{1/2} = 51149 \text{ хв}$$

$$7. c_0 = 6,17 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$$

$$9. v_0 = 3,9 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$$

$$11. k = 0,01 \text{ год}^{-1}; t = 69,3 \text{ год}$$

$$12. k = 2,62 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1};$$

$$15. k = 0,75 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{год}}; t = 23,9 \text{ год}$$

$$16. t = 40 \text{ хв}$$

$$17. t_{1/2} = 14,6 \text{ с}; t = 20,3 \text{ год}$$

$$19. 78,4 \text{ кПа}; 147 \text{ кПа}$$

$$21. p = 0,503 \cdot 10^5 \text{ Па}; p_{\text{заг.}} = 0,795 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$22. t_{1/2} = 569,7 \text{ с}$$

$$23. t = 24,6 \text{ год}$$

$$24. c = 1,84 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}; t_{1/2} = 909 \text{ с}$$

$$25. t = 77,76 \text{ хв}$$

Кінетика реакцій у відкритих системах

$$1. \alpha=0,28; G_{NO_2} = 1,68 \text{ моль/с}$$

$$2. \alpha=0,668; c_{\text{ет}} = 0,002 \text{ кмоль/м}^3$$

$$3. c_A = \frac{0,0125 \text{ кмоль}}{\text{м}^3}; \Delta c = 10,7\%$$

$$4. k = 4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

$$5. V = 1,33 \text{ м}^3$$

$$6. \alpha=0,333$$

$$7. 485$$

$$8. k = 16,66 \text{ с}^{-1}; t = 0,072 \text{ с}$$

$$9. = 5 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}};$$

$$10. c_R = \frac{1,74 \text{ кмоль}}{\text{м}^3}; G = 1,74 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/с}$$

$$11. c_A = \frac{0,77 \text{ кмоль}}{\text{м}^3}; G = 7,7 \text{ кмоль/с}$$

$$12. k = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

$$13. \alpha=0,393$$

$$14. G_B = 3,681 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/с}$$

$$15. \alpha=0,566$$

$$16. G_R = 1,19 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль/с}$$

$$17. \bar{t} = 200 \text{ с}$$

$$18. \bar{t} = 40c$$

$$19. \alpha = 0,71$$

$$20. G = 2,56 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/с}$$

$$21. V = 0,944 \text{ м}^3$$

$$22. \alpha = 0,74; \alpha = 0,94$$

$$23. G_A = G_B = 3,26 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/с}$$

$$24. G_A = G_B = 1,338 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/с}$$

$$25. \text{для реактору ідеального змішування } \alpha_A = 0,584, \alpha_B = 0,712$$

$$\text{для реактору ідеального витіснення } \alpha_A = 0,748, \alpha_B = 0,914$$

Відповіді до Розділу 3

Інтегральні методи визначення порядку хімічної реакції

$$1. n = 3; k = 6,58 \cdot 10^{-11} \text{ дм}^6/(\text{моль}^2 \text{ с}).$$

$$2. n = 1; k = 0,0268 \text{ с}^{-1}; t_{1/4} = 51 \text{ с}.$$

$$3. n = 3; k = 2,9 \cdot 10^{-11} (\text{Па})^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

$$4. n = 2; k_{\text{ср}} = 0,090 \text{ дм}^3/(\text{моль хв}).$$

$$5. n = 2; k_{\text{ср}} = 0,0146 \text{ дм}^3/(\text{моль хв}).$$

$$6. n = 0; k = 1,58 \text{ Па с}^{-1}.$$

$$7. n = 1; k = 0,00141 \text{ хв}^{-1}.$$

$$8. n = 2; k = 8,56 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3/(\text{моль хв}).$$

$$9. n = 2; k = 0,033 \text{ дм}^3/(\text{моль хв}).$$

$$11. n = 2; k = 11,7 \text{ дм}^3/(\text{моль хв}).$$

$$12. n = 2; k = 3,06 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/(\text{моль хв}).$$

$$13. n = 1; k = 0,058 \text{ мин}^{-1}; t_{1/4} = 5974 \text{ хв}.$$

$$14. n = 2; k = 0,0614 \text{ дм}^3/(\text{моль хв}).$$

$$15. n = 1; k = 0,026 \text{ хв}^{-1}.$$

16. $n = 1$.

17. $n = 2$; $k_{\text{ср}} = 2,45 \cdot 10^{-3}$

$\text{дм}^3/(\text{моль с})$. 19. $n = 1,9$.

20. $n = 1,46$.

21. $n = 1$; $k = 4 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$.

22. $n = 2$, $k = 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3/(\text{моль хв})$.

23. $n = 2$; $k = 7,52 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/(\text{моль с})$.

Диференціальні методи визначення порядку хімічної реакції

1. $n = 2$; $k = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3/(\text{моль хв})$.

2. $\eta_{\text{H}} = 1$; $n_{\text{NO}} = 2$; $n = 3$; $k = 0,384 \text{ дм}^6/(\text{моль}^2 \text{ с})$.

3. $n = 0,35$; $k = 7,91 \text{ Па}^{0,65} \text{ час}^{-1}$.

4. $n = 1,5$; $k = 0,251 \text{ дм}^{1,5} \text{ моль}^{-0,5} \text{ ч}^{-1}$.

5. $n = 1$; $k = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

6. $n = 1,5$; $k = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-0,5} \text{ хв}^{-1}$.

7. $n = 2,5$; $k = 2,65 \cdot 10^{-9} \text{ Па}^{-3/2} \text{ мин}^{-1}$.

8. $n = 1$; $k = 0,019 \text{ хв}^{-1}$; $t_{1/2} = 34,5 \text{ хв}$.

9. $n = 1$; $k = 0,0123 \text{ хв}^{-1}$.

10. $n = 1,54$; $k = 1,92 \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-0,54} \text{ с}^{-1}$.

11. $n = 1,7$; $k = 2,16 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-0,7} \text{ с}^{-1}$.

12. $n = 1$; $k = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$.

13. $n = 1$; $k = 0,040 \text{ ч}^{-1}$.

14. $n = 2$; $k = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/(\text{моль с})$.

15. $n = 1,5$; $k = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1/2} \text{ с}^{-1}$.

16. $n = 1,5$; $k = 0,065 (\text{моль/дм}^3)^{-0,5} \text{ с}^{-1}$.

17. $n = 0$; $k = 31,1 \text{ Па с}^{-1}$.

18. $n = 2,5; k = 2,46 \cdot 10^{-9} \text{ Па}^{-3/2} \text{ хв}^{-1}$.

19. $n = 1,5; k = 6,52 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-0,5} \text{ с}^{-1}$.

20. $n = 1,16; k = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

21. $n = 1,5; k = 0,108 \text{ М}^{-0,5} \text{ с}^{-1}$.

22. $n = 2; k = 39,1 \text{ дм}^3/(\text{моль хв})$.

Відповіді до Розділу 4

1. 291,3 К.

2. $A = 2,19 \cdot 10^{13} \text{ хв}^{-1}; m = -1,65; E_a = 74,6 \text{ кДж/моль}$.

4. $A = 7,2 \cdot 10^{10} \text{ моль}/(\text{дм}^3 \text{ с}); E_a = 195 \text{ кДж/моль}$.

5. $E_{\text{оп}} = 21,8 \text{ кДж/моль}$. $E_{\text{оп}} =$

$E_a + 2RT$. 6. $E_a = 101,2$

$\text{кДж/моль}; A = 5 \cdot 10^{10} \text{ ч}^{-1}$.

7. $\gamma = 1,6; E_a = 154 \text{ кДж/моль}; k = 2,2 \cdot 10^3 \text{ дм}^3/(\text{моль ч})$.

8. $E_a = 176 \text{ кДж/моль}$.

9. $E_a = 11,2 \text{ кДж/моль}$.

10. $E_a = 77,6 \text{ кДж/моль}; A = 9,3 \cdot 10^6 \text{ хв}^{-1}$.

11. 38,9 °С.

12. $A = 6,61 \cdot 10^{11} \text{ дм}^3/(\text{моль с}); k_2 = 8,83 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3/(\text{моль с})$.

13. $k_1 = 3,0 \cdot 10^{-40} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}; k_2 = 5,1 \cdot 10^{-40} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}, \gamma = 1,027$.

14. $E_a = 265,5 \text{ кДж/моль}, k_2 = 52,8 \text{ дм}^3/(\text{моль хв})$

15. $A = 1,05 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}; E_a = 93,5 \text{ кДж/моль}$.

18. $E_{a,1} = 146 \text{ кДж/моль}; E_{a,2} = 691 \text{ кДж/моль}$.

20. $A = 6,60 \cdot 10^9 \text{ дм}^3/(\text{моль с}); E_a = 141,4 \text{ кДж/моль};$

$k_2 = 2,71 \cdot 10^2 \text{ дм}^3/(\text{моль с})$.

21. $E_{a,1} = 17 \text{ кДж/моль}; E_{a,2} = 38 \text{ кДж/моль}; \Delta_r U^\circ = -21$

кДж/моль . 22. $A = 4,8 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}; E = 98,3 \text{ кДж/моль}$.

24. $E_{a,2} - E_{a,1} = 113 \text{ кДж/моль}$.

26. $E_a = 36890; A = 9,43 \cdot 10^6 \text{ см}^3/(\text{моль с})$.