

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ, БІОЛОГІЇ І БІОТЕХНОЛОГІЙ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ І ВУГЛЕХІМІЇ
ІМЕНІ Л. М. ЛИТВИНЕНКА

І. О. Гордєєва, С. В. Жильцова, О. М. Шендрик

ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Навчальний посібник
для здобувачів вищої освіти спеціальності 102 Хімія

Київ
«Інтерсервіс»
2023

УДК 544.4(075.8)

Г 681

Затверджено Вченою радою ДонНУ імені Василя Стуса

(протокол №10 від 30.06.2023 р.)

Затверджено Вченою радою ІнФОВ імені Л. М. Литвиненка

(протокол № 6 від 14.09.2023 р.)

Автори:

І. О. Гордєєва, доктор філософії з хімії;

С. В. Жильцова, канд. хім. наук, доцент;

О. М. Шендрик, д-р хім. наук, професор.

Рецензенти:

А. П. Ранський, д-р хім. наук, професор;

В. Л. Старчевський, д-р техн. наук, професор.

Г 681 Гордєєва І. О., Жильцова С. В., Шендрик О. М. Хімічна кінетика:
навчальний посібник / — Київ, ТОВ «НВП «Інтерсервіс», 2023. — 164 с.

ISBN 978-966-999-383-0

Хімічна кінетика як розділ фізичної хімії є однією з основних дисциплін підготовки студентів-хіміків. У навчальному посібнику наведено теоретичні основи, які необхідні для визначення швидкості, константи швидкості, порядку хімічної реакції та енергії активації. Матеріал закріплюється за допомогою виконання лабораторних робіт і розв'язання задач.

Для здобувачів вищої освіти спеціальності 102 Хімія та інших спеціальностей природничого профілю.

Посібник підготовлено за підтримки МОН України в рамках спільного науково-дослідного українсько-австрійського проекту 0123U103201 // UA 03/2023 та DAAD project «Ukraine digital 2023» (University of Duisburg-Essen, Germany; project number DAAD 57675675).

УДК 544.4(075.8)

ISBN 978-966-999-383-0

© Гордєєва І. О., 2023

© Жильцова С. В., 2023

© Шендрик О. М., 2023

© ДонНУ імені Василя Стуса, 2023

© ІнФОВ імені Л. М. Литвиненка, 2023

UDC 544.4(075.8)

Г 681

*Approved by the Academic Council of Vasyl' Stus Donetsk National University
(Protocol No 10 dated 30.06.2023)*

*L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry
(Protocol No 6 dated 14.09.2023)*

Authors:

I. O. Hordieieva, Ph.D. in Chemistry;

S. V. Zhyltsova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor;

O. M. Shendryk, Doctor of Science (Chemistry), Professor.

Reviewers:

A. P. Ranskyi, Doctor of Science (Chemistry), Professor;

V. L. Starchevskyi, Doctor of Science (Technical), Professor.

Г 681 Hordieieva I. O., Zhyltsova S. V., Shendryk O. M. Chemical Kinetics:
Educational Manual / — Kyiv, «PE«Interservice», 2023. 164 p.

ISBN 978-966-999-383-0

Kinetics, as a branch of physical chemistry, is one of the fundamental disciplines in the education of chemistry students. This educational manual provides the theoretical foundations necessary for determining the rate, rate constant, reaction order, and activation energy. The material is consolidated with the help of laboratory work and problem solving. For higher education students majoring in Chemistry (specialty 102) and other natural science specialties.

This manual was prepared with the support of the Ministry of Education and Science of Ukraine within the framework of the joint Ukrainian-Austrian scientific research project 0123U103201 // UA 03/2023 and DAAD project «Ukraine digital 2023» (University of Duisburg-Essen, Germany; project number DAAD 57675675).

UDC 544.4(075.8)

© Hordieieva I. O., 2023

© Zhyltsova S. V., 2023

© Shendryk O. M., 2023

ISBN 978-966-999-383-0

© Vasyl' Stus Donetsk National University, 2023

© L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic
Chemistry and Coal Chemistry, 2023

ЗМІСТ

ВСТУП	5
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	6
1. ПРЕДМЕТ І ЗАВДАННЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ.....	7
1.1. Завдання і задачі хімічної кінетики	7
1.2. Ключові поняття хімічної кінетики	8
1.3. Швидкість хімічної реакції	12
1.3.1. Середня та істинна швидкості реакції	15
1.4. Кінетична крива	17
ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ	18
ЗАДАЧІ	21
2. МОЛЕКУЛЯРНІСТЬ І ПОРЯДОК ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ.....	22
2.1. Молекулярність хімічної реакції.....	22
2.2. Порядок хімічної реакції.....	22
2.3. Методи визначення порядку реакції.....	23
2.3.1. Метод лінеаризації кінетичних рівнянь (графічний метод).....	23
2.3.2. Метод підбору кінетичного рівняння	24
2.3.3. Диференційний метод Вант-Гоффа	25
2.3.4. Визначення порядку реакції за одною кінетичною кривою	28
2.3.5. Метод визначення часу напівперетворення.....	29
2.3.6. Метод Оствальда–Нойса	30
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1	33
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2.....	38
ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ	44
ЗАДАЧІ	51
3. ЕЛЕМЕНТАРНІ РЕАКЦІЇ	56
3.1. Реакції нульового порядку.....	56
3.2. Реакції першого порядку.....	57
3.3. Реакції другого порядку	65
3.4. Реакції третього порядку.....	75
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3.....	77
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4.....	80
ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ	84
ЗАДАЧІ	85
4. ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ. РІВНЯННЯ ВАНТ-ГОФФА І АРРЕНІУСА.....	86
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5.....	94
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6.....	100

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7	104
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8	108
ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ	113
ЗАДАЧІ	120
5. КІНЕТИКА СКЛАДНИХ РЕАКЦІЙ.....	125
5.1. Оборотні реакції першого порядку	125
5.2. Паралельні (конкуруючі) реакції	128
5.3. Послідовні реакції.....	130
5.4. Наближені методи хімічної кінетики.....	136
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9.....	144
ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ	149
ЗАДАЧІ	154
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	160

ВСТУП

Фізична хімія є однією з базових дисциплін, яка спрямована на формування у здобувачів вищої освіти ступеня «Бакалавр» низки загальних та спеціальних професійних компетентностей зі спеціальності 102 Хімія. Вивчення кінетики хімічних реакцій як одного з розділів фізичної хімії має важливе теоретичне і практичне значення для розуміння перебігу хімічних процесів і отримання практичних навичок роботи у лабораторії. Знання чинників, від яких залежить швидкість реакції, і законів, що забезпечують оптимальний перебіг реакцій, дає змогу регулювати досліджувані процеси і досягти бажаного результату завдяки створенню відповідних умов.

У посібнику викладено основні теми з формальної кінетики, які дають змогу здобувачам вищої освіти навчитись визначати швидкість, константу швидкості, порядок хімічної реакції та енергію активації. Також запропоновані лабораторні роботи націлені на вдосконалення практичних навичок роботи у лабораторії.

Посібник підготовлено за підтримки МОН України в рамках спільного науково-дослідного українсько-австрійського проєкту 0123U103201 // UA 03/2023 та DAAD project «Ukraine digital 2023» (University of Duisburg-Essen, Germany; project number DAAD 57675675).

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

v – швидкість хімічної реакції;

v_0 – початкова швидкість хімічної реакції;

λ – довжина хвилі, нм;

E_a – енергія активації, кДж/моль;

A – абсорбція розчину;

ε – молярний коефіцієнт поглинання речовини, л/(моль см);

l – товщина поглинаючого шару, см;

C – концентрація речовини, моль/л;

A_t – оптична густина розчину у момент часу t ;

A_0 – оптична густина розчину на початку реакції;

A_∞ – оптична густина розчину під час досягнення стану хімічної рівноваги у системі;

γ – температурний коефіцієнт Вант-Гоффа;

k – константа швидкості хімічної реакції;

k' – спостережувана константа швидкості хімічної реакції;

k_1 – константа швидкості прямої реакції;

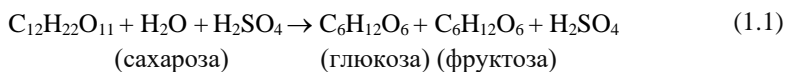
k_{-1} – константа швидкості зворотної реакції.

1. ПРЕДМЕТ І ЗАВДАННЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

Хімічна кінетика – це самостійний розділ фізичної хімії, предметом якої є хімічна реакція як процес перетворення в часі одних речовин в інші. На відміну від термодинаміки, в кінетиці час є ключовим параметром.

Курс хімічної кінетики можна розділити на три частини: емпірична (формальна) кінетика, теорія взаємодії хімічних частинок і кінетика складних процесів (каталітичних, ланцюгових, фото-, плазмо- і радіаційно-хімічних).

Формування хімічної кінетики як самостійної науки відносять до середини ХІХ ст. Математичний опис хімічного перетворення в часі вперше запропонував у 1850 р. фізик Л. Вільгельмі. Він же першим використовував фізичний метод контролю кількості речовини під час хімічної реакції, вимірюючи кут обертання площини поляризації світлового променя під час проходження через розчин оптично активної сахарози у процесі її кислотного гідролізу (хімічна реакція (1.1)):



1.1. Завдання і задачі хімічної кінетики

Всі задачі хімічної кінетики поділяються на прямі і зворотні. **Пряма задача хімічної кінетики** – це розрахунок швидкості перебігу реакції на основі інформації про її початкові умови, механізм, величини констант швидкостей окремих стадій процесу. **Зворотня задача хімічної кінетики** – це процедура визначення механізму складного процесу, констант швидкостей окремих стадій реакції на основі експериментальних даних.

Основні завдання хімічної кінетики:

1. Вимірювання швидкостей реакцій і розробка методів таких вимірювань.
2. Встановлення взаємозв'язку між швидкістю реакції та умовами її перебігу (концентраціями реагентів, температурою, фазовим складом, агрегатним станом, тиском, наявністю каталізу або інгібування тощо).
3. Виявлення ключових чинників, які впливають на швидкість, селективність, напрямок хімічних реакцій, а також механізм дії цих факторів.
4. Встановлення механізму перебігу хімічного процесу як сукупності і послідовності елементарних стадій і реакцій на шляху від реагентів до продуктів реакції. Важливими учасниками хімічного процесу є високоактивні лабільні проміжні інтермедіати (атоми, радикали, іон-радикали, комплекси тощо). Результатом вивчення механізму є схема хімічного процесу, яка включає експериментальні і гіпотетичні стадії та елементарні реакції, лабільні інтермедіати.

5. Виявлення елементарних реакцій хімічних процесів, розробка методів їх вивчення, встановлення активних центрів (лабільних інтермедіатів).

6. Вивчення властивостей і поведінки лабільних інтермедіатів безпосередньо у хімічних реакціях.

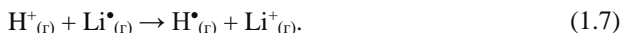
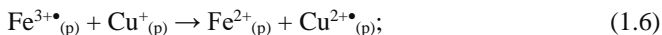
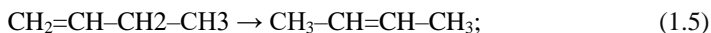
7. Встановлення взаємозв'язку між структурою реагентів та їх реакційною здатністю.

8. Розробка теоретичних основ кількісного опису хімічних реакцій у часі.

1.2. Ключові поняття хімічної кінетики

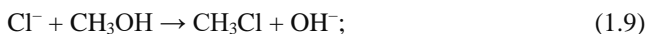
Хімічний процес (реакція) – це перетворення, внаслідок якого змінюються склад, структура або заряд частинок за умови незмінності природи атомів.

Ілюструють це визначення перетворення, які відбуваються внаслідок хімічних реакцій (1.2)–(1.7), у яких природа атомів не змінюється, на відміну від великого класу ядерних реакцій.



Деякі з реакцій перебігають згідно з наведеними рівняннями, тобто без утворення будь-яких проміжних сполук, відмінних від реагентів і продуктів (реакції (1.4)–(1.7)). Такі реакції називають **простими**, а у разі газо-фазних реакцій – **елементарними**, які перебігають в один елементарний хімічний акт.

Елементарний хімічний акт – взаємодія однієї, двох або трьох частинок (іонів, радикалів, молекул тощо), що знаходяться у контакті, під час якого розриваються одні та утворюються інші хімічні зв'язки за час одного повного нормального коливання в молекулі ($\approx 10^{-13}$ с), наприклад, реакції (1.8)–(1.10):



Інші ж з наведених хімічних рівнянь (реакції (1.2), (1.3)) відображають лише природу реагентів і продуктів, перехід між якими відбувається внаслідок ряду простих реакцій. Вони перебігають з утворенням активних центрів реакції. Наприклад, взаємодія Карбону (II) оксиду з хлором приводить до утворення фосгену через ряд елементарних реакцій (1.11)–(1.13), у яких активними центрами є радикали Cl^\bullet і COCl^\bullet .

Активний центр реакції – це високореакційна проміжна частинка (аддукт, комплекс, інтермедіат, радикал), через утворення якої здійснюється перетворення вихідних речовин у продукти реакції. У ферментативних реакціях – це фермент-субстратний комплекс.



У випадку взаємодії Карбону (II) оксиду з хлором прийнято говорити не про реакцію, а про **хімічний процес** – зміну в часі хімічного складу і концентрацій компонентів термодинамічно нерівноважної суміші за умови її руху до рівноважного стану. Послідовність простих реакцій (**стадій**), якими описується шлях від реагентів до продуктів хімічного процесу, називають його **механізмом**. У деяких випадках елементарні реакції можуть бути згруповані за стадіями процесу. Наприклад, **механізм радикально-ланцюгових процесів включає стадії ініціювання, продовження, розгалуження і обриву ланцюгів**. Розглянемо механізм процесу окиснення (горіння) водню, який наведено у вигляді стехіометричного рівняння (1.14):



Стехіометричне рівняння – це рівняння, що показує кількісне співвідношення реагентів і продуктів хімічної реакції. Під час процесу змінюються кількості реагентів і продуктів, і на основі рівняння визначається матеріальний баланс речовин у хімічних перетвореннях. Кількості речовин прийнято вимірювати у молях, але за необхідності використовують інші масові характеристики системи (масова, об'ємна, мольна частки, об'єми речовин). Використання стехіометричних рівнянь є основним способом опису хімічних реакцій у класичній хімії, однак вони не описують механізми процесів через те, що не враховують усю складність хімічних перетворень.

Механізм процесу окиснення водню:



Механізм процесу може містити велику кількість елементарних реакцій, що сильно ускладнює або робить неможливим проведення розрахунків. У таких випадках доцільно використовувати кінетичну схему процесу.

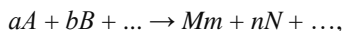
Кінетична схема хімічного процесу – це мінімальна кількість елементарних реакцій механізму, достатня для того, щоб складена на їх основі система диференціальних рівнянь передавала всі кінетичні закономірності хімічного процесу, що спостерігаються в експерименті. Так кінетична схема може включати меншу кількість елементарних реакцій, ніж є в механізмі.

Як приклад наведено спрощену кінетичну схему процесу окиснення водню на початкових стадіях, коли реакцією розпаду пероксиду водню (стадією розгалуження ланцюгів) можна знехтувати.

Механізм горіння водню	Кінетична схема початкової стадії горіння водню
$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^\bullet$	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^\bullet$
$\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$; $\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^\bullet$; $\text{HO}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^\bullet$	$\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$; $\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^\bullet$
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HO}^\bullet$	–
$\text{H}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{HO}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$

Основним постулатом хімічної кінетики є **закон діючих мас** – швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, взятих у ступенях, що відповідають частинним порядкам реакції.

Для реакції:



можна записати вираз для швидкості хімічної реакції (рівняння (1.1)):

$$v = kC_A^x C_B^y \dots \quad (1.1)$$

Коефіцієнт пропорційності (k) є константою швидкості хімічної реакції. **Константа швидкості чисельно дорівнює швидкості реакції за концентрацій усіх реагуючих речовин 1 моль/л.** Вона залежить від природи реагуючих речовин і від умов проведення реакції: температури, наявності каталізатора, але не залежить від концентрації реагентів і продуктів.

Кінетичне рівняння хімічної реакції – це залежність між швидкістю реакції та концентраціями реагуючих речовин, що визначається експериментально і записується у вигляді рівняння (1.1). Для того, щоб записати кінетичне рівняння, необхідно експериментально визначити величину константи швидкості і показники ступенів, у яких знаходяться концентрації реагентів. Показник ступеня у кінетичному рівнянні хімічної реакції (у рівнянні (1.1) відповідно x та y) є **частинними порядками хімічної реакції** за компонентами A і B відповідно. Сума показників ступенів у кінетичному рівнянні хімічної реакції є **загальним порядком хімічної реакції (n)**:

$$n = x + y + \dots \quad (1.2)$$

Слід підкреслити, що **порядок реакції визначається за експериментальними даними і не пов'язаний у загальному випадку зі стехіометричними коефіцієнтами реагуючих речовин у рівнянні реакції.** Чисельно ці величини збігаються для елементарних реакцій.

Закон діючих мас є наслідком більш загального постулату – **принципу незалежності перебігу елементарних хімічних реакцій.** Ймовірність того, що з частинкою щось відбувається у цей момент часу, не залежить ні від того, що відбувається у той самий момент часу з іншими частинками, ні від того, що відбувається з цією та іншими частинками в інші моменти часу. Наприклад, ймовірність того, що молекула речовини зазнає перетворення (наприклад, розкладається) не залежить від того, чи розкладається (вже розклалась або розкладеться у майбутньому) інша молекула. У випадку перебігу хімічних процесів швидкість за речовиною – це алгебраїчна сума швидкостей утворення і витрачання цієї речовини в окремих стадіях цього процесу.

Одним із найбільш поширених методів прискорення хімічних реакцій є **каталіз.** Він може бути позитивним (коли під впливом каталізатора швидкість збільшується) і негативним (під впливом каталізатора швидкість реакції зменшується). У першому випадку зазначені речовини називаються каталізаторами, у другому – інгібіторами. **Каталізатор** – це речовина, яка збільшує швидкість реакції, бере участь в утворенні проміжних продуктів і регенерується після завершення циклу у первинну форму. Концентрація ідеального каталізатора

залишається постійною і не залежить від глибини перебігу процесу. У більшості реальних процесів каталізатор витрачається або втрачає свою активність, що називається **отруєнням каталізатора**. Якщо в якості каталізатора виступає один із продуктів реакції (або один з інтермедіатів), то такий каталіз називають **автокаталізом**. **Інгібітор** – це речовина, яка зменшує швидкість або повністю зупиняє процес. Слід зазначити, що за механізмом дії каталізатори та інгібітори зовсім різні: каталізатори знижують енергетичний бар'єр реакції шляхом утворення активованих комплексів з реагентом і не витрачаються під час реакції, а інгібітори проявляють свою дію, витрачаючись у взаємодії з активними проміжними речовинами.

Окремо виділяють **ферментативний каталіз**, який здійснюється за допомогою ферментів – каталізаторів білкової природи. Для ферментативного каталізу характерні висока субстратна специфічність (у низці випадків стереоспецифічність), селективність відносно певних зв'язків субстрату і здатність до тонкого регулювання активності під дією ефektorів (активаторів або інгібіторів).

Концентрації каталізаторів, ферментів, інгібіторів, активаторів зазвичай набагато менші за концентрації реагентів.

1.3. Швидкість хімічної реакції

Якщо реакція є гомогенною і перебігає в об'ємі, то реакційним простором є об'єм (V). Якщо реакція є гетерогенною і перебігає на межі поділу фаз, то реакційним простором є поверхня (S).

Для гомогенних реакцій швидкістю утворення (витрачання) i -го компонента (швидкість хімічної реакції за i -ою речовиною) (v_i) називається зміна кількості цієї речовини (кількості молекул або кількості молей) за одиницю часу в одиниці об'єму:

$$v_i = \frac{1}{V} \cdot \frac{dv_i}{dt}, \quad (1.3)$$

де dv_i – зміна кількості молей i -го компонента.

Замкнута (закрита) система може обмінюватися з навколишнім середовищем енергією (у вигляді теплоти і/або роботи), проте не обмінюється речовиною. Об'єм системи під час реакції не змінюється, водночас молярна концентрація i -ої речовини дорівнює:

$$C_i = \frac{v_i}{V}. \quad (1.4)$$

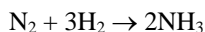
Тоді отримаємо вираз для швидкості реакції за i -м компонентом:

$$v_i = \frac{dC_i}{dt}. \quad (1.5)$$

Цей вираз використовується тільки для гомогенних реакцій за сталого об'єму системи. Якщо у реакції бере участь не одна речовина, а декілька, то швидкість реакції може бути виражена через концентрацію будь-якої з них. Для реагентів зміни концентрацій приймаються негативними, тому що концентрації цих речовин з часом під час реакції зменшуються. Отже, швидкість хімічної реакції завжди має позитивне значення.

Швидкість хімічної реакції – це зміна концентрацій речовин (реагентів або продуктів реакції) за одиницю часу у сталому об'ємі.

Наприклад, для хімічної реакції:



швидкість, що вимірюється за витрачанням азоту, у три рази нижча за швидкість, яка вимірюється за убутком водню і у два рази нижча за швидкість накопичення аміаку. Для того, щоб коректно порівнювати швидкості перебігу хімічних реакцій, у формулі враховують стехіометричні коефіцієнти і у цьому випадку швидкості реакції за компонентом дорівнюватимуть:

$$v(\text{N}_2) = \frac{1}{3}v(\text{H}_2) = \frac{1}{2}v(\text{NH}_3);$$

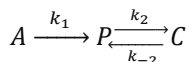
$$v(\text{N}_2) = -\frac{dC(\text{N}_2)}{dt};$$

$$v(\text{H}_2) = -\frac{1}{3} \cdot \frac{dC(\text{H}_2)}{dt};$$

$$v(\text{NH}_3) = \frac{1}{2} \cdot \frac{dC(\text{NH}_3)}{dt}.$$

Для хімічних процесів, які складаються з декількох елементарних стадій, швидкість за речовиною – це алгебраїчна сума швидкостей утворення і витрачання цієї речовини в окремих стадіях процесу (**принцип незалежності перебігу хімічних реакцій**).

Наприклад, для хімічної реакції:



швидкість за речовиною P дорівнюватиме:

$$v(P) = \frac{dC(P)}{dt} = v_1 - v_2 + v_{-2}.$$

Для газофазних реакцій швидкість можна розрахувати, використовуючи парціальні тиски речовин.

У хімічній кінетиці найчастіше використовують молярну концентрацію з розмірністю моль/л. Час може вимірюватися у будь-яких одиницях часу (секундах, хвилинах, годинах, роках, століттях тощо), тому розмірність швидкості може бути записана у вигляді **моль/(л·час)**.

Швидкість хімічної реакції залежить від:

- 1) концентрації реагуючих речовин;
- 2) температури;
- 3) природи реагуючих речовин;
- 4) наявності каталізатора;
- 5) ступеня подрібнення (для твердих речовин);
- 6) середовища (для реакцій, що перебігають у розчині);
- 7) інтенсивності опромінення.

Найголовнішими і загальними для більшості хімічних реакцій є перші чотири фактори. Інші ж фактори діють на певні типи реакцій. Так, інтенсивність опромінення впливає на фотохімічні реакції.

Природа реагуючих речовин. Хімічна реакція перебігає за умови зіткнення реагуючих частинок. Це зіткнення буде ефективним, якщо частинка володіє певним запасом енергії (енергія активації, E_a). Значення E_a менше у більш активних речовин, внаслідок чого в реакцію вступає більша їх кількість і реакція перебігає швидше. Наприклад, якщо реакція водню з фтором або хлором протікає у темряві, то у випадку з хлором швидкість буде дуже низькою, а фтор за аналогічних умов реагуватиме з вибухом.

Концентрація реагуючих речовин. Кількість зіткнень частинок пропорційна кількості частинок в одиниці об'єму, тобто концентрації. Залежність виражається законом діючих мас. Він виконується для реакцій, що протікають у гомогенному (однофазному – рідкому або газоподібному) середовищі. Якщо реакція перебігає у гетерогенній системі, то швидкість залежить від площі поверхні, на якій протікає реакція. Водночас концентрація твердої речовини майже не змінюється і не враховується у рівнянні закону діючих мас.

Температура. Під час збільшення температури кількість активних молекул (які мають достатній запас енергії для того, щоб відбулась хімічна реакція) та їх зіткнень зростає і швидкість реакції збільшується. Згідно з емпіричним

правилом Я. Г. Вант-Гоффа, за умови збільшення температури на 10 °С швидкість реакції зростає у 2–4 рази.

Вплив каталізатора або інгібітора. Одним з найпоширеніших методів зміни швидкості реакції є каталіз. Речовини, що збільшують швидкість хімічної реакції, називаються каталізаторами (у живих організмах – ферменти). Каталізатор не витрачається під час хімічної реакції та не входить до складу кінцевих продуктів. Наприклад, каталітичне окислення сірчистого ангідриду до сірчаного є ключовою стадією у процесі виробництва сульфатної кислоти. Контактне окислення сірчистого ангідриду є типовим прикладом гетерогенного, окисного, екзотермічного каталізу. Як каталізатор використовують платинову решітку, через яку пропускають нагріту суміш сірчистого ангідриду і кисню. Ще одним прикладом є суміш водню з хлором, у якій не утворюється хлороводень у темряві за кімнатної температури, але швидко перебігає реакція при введенні у систему невеликих кількостей парів натрію.

На відміну від каталізатора, у присутності інгібітора швидкість хімічної реакції зменшується, а інгібітор витрачається у ході процесу. Наприклад, уповільнення процесу утворення хлороводню у присутності кисню. При фотохімічному ініціюванні реакції водню з хлором швидкість утворення хлороводню зменшується приблизно у тисячу разів у присутності у системі одного відсотка кисню.

1.3.1. Середня та істинна швидкості реакції

Середня швидкість хімічної реакції вимірюється кількістю речовини, що вступає у реакцію або утворюється внаслідок реакції за одиницю часу. Водночас концентрацію прийнято виражати у молях на літр, а час – у хвилинах або секундах. **Середньою швидкістю реакції** називають відношення зменшення концентрації вихідної речовини або збільшення концентрації продукту реакції до часу, протягом якого це збільшення або зменшення відбувається.

Розрахуємо середню швидкість для реакції $A + B \rightarrow C + D$, слідкуючи за зміною концентрації реагенту A і продукту D .

Якщо концентрацію речовини A у момент час t_1 позначити C_1 , а концентрацію у момент часу t_2 позначити C_2 , то середня швидкість реакції буде виражатися рівнянням:

$$v_{cp}(A) = -\frac{C_2(A) - C_1(A)}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta C(A)}{\Delta t}.$$

Для продукту D :

$$v_{cp}(D) = \frac{C_2(D) - C_1(D)}{t_2 - t_1} = + \frac{\Delta C(D)}{\Delta t}.$$

Швидкість реакції прийнято вважати позитивною величиною. Перед виразом швидкості хімічної реакції у загальному вигляді прийнято ставити знак « \pm »:

$$v_{CP} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}.$$

Середня швидкість хімічного процесу може бути отримана не тільки розрахунковим (розрахована за формулою), а ще і графічним методом за тангенсом кута нахилу початкової лінійної ділянки залежності концентрації речовини від часу (рис. 1.1).

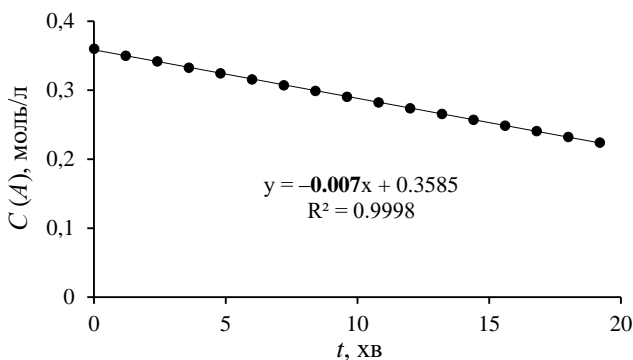


Рисунок 1.1 – Залежність концентрації реагенту A від часу

Істинна (або миттєва) швидкість – це нескінченно мала зміна концентрації будь-якого компонента, віднесена до нескінченно маленького проміжку часу.

Визначається як похідна концентрації за часом:

$$v_{icm} = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{dC}{dt}.$$

На відміну від середньої швидкості реакції, істина швидкість не може бути розрахована безпосередньо з отриманих експериментальних даних.

1.4. Кінетична крива

Первинні експериментальні кінетичні дані є набором концентрацій реагентів (продуктів) або деяких пропорційних їм величин (значень оптичної густини, об'єму титранту), отриманих за різних значень часу реакції. Ця залежність концентрації речовини від часу перебігу реакції може бути виражена у графічній (рис. 1.2), табличній або аналітичній формі. Швидкість хімічної реакції є одним з основних кінетичних параметрів, що характеризують хімічну реакцію.

Кінетична крива – це графічне зображення залежності зміни концентрації реагенту (продукту) або пропорційних їм величин у часі внаслідок перебігу хімічного процесу.

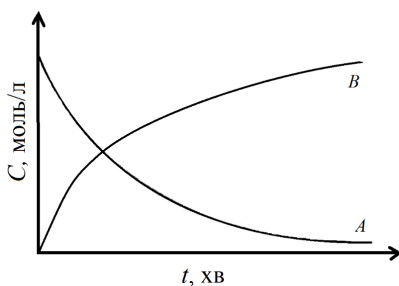


Рисунок 1.2 – Кінетичні криві витрачання реагентів (A) і накопичення продуктів реакції (B)

Питання для самоконтролю

1. Що таке хімічна кінетика і яке її значення для вивчення хімічних реакцій?
2. Які фактори впливають на швидкість хімічної реакції?
3. Чим відрізняється схема від механізму для хімічного процесу?
4. Чи можуть реакції з однаковою середньою швидкістю мати різну істинну швидкість реакції?
5. Чи можуть різні реакції мати однакову середню швидкість? Відповідь обґрунтуйте.
5. Чи бувають випадки, коли швидкість реакції має від'ємне значення?
6. Чи може молекулярність хімічної реакції залежати від концентрації реагентів?
7. Чи може реакція мати нецілочисловий порядок?
8. Чи обов'язково кінетична крива будується у координатах $C = f(t)$? Які ще можуть бути варіанти?

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

Задача 1. Побудуйте кінетичну криву на основі експериментальних даних:

<i>t</i> , хв	0	10	20	30	40	50	60
<i>C_A</i> , ммоль/л	174.4	128.8	92.8	54.4	32	14.4	5.6

Визначте швидкість реакції $A + B \rightarrow D$ розрахунковим і графічним методами.

Розв'язання:

1) Уважно дивимось, у яких одиницях виражені концентрація і час. Можна залишити у тому вигляді, що є, але потім правильно записати розмірність швидкості реакції (у нашому випадку ммоль/(л хв)) або перевести концентрацію з ммоль/л у моль/л і тоді записати розмірність у вигляді моль/(л хв).

Щоб не заплутатись із розмірністю, переведемо ммоль/л у моль/л:

<i>t</i> , хв	0	10	20	30	40	50	60
<i>C_A</i> , моль/л	0.1744	0.1288	0.0928	0.0544	0.032	0.0144	0.0056

2) Розрахуємо швидкість хімічної реакції на декількох ділянках кінетичної кривої (необов'язково використовувати проміжки часу між двома сусідніми значеннями):

$$v_1 = \left| \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \right| = \left| \frac{0.1288 - 0.1744}{10 - 0} \right| = \left| \frac{-0.0456}{10} \right| = 0.00456 \left(\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{хв}} \right);$$

$$v_2 = \left| \frac{C_4 - C_1}{t_4 - t_1} \right| = \left| \frac{0.0544 - 0.1744}{30 - 0} \right| = \left| \frac{-0.12}{30} \right| = 0.004 \left(\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{хв}} \right);$$

$$v_3 = \left| \frac{C_3 - C_2}{t_3 - t_2} \right| = \left| \frac{0.0928 - 0.1288}{50 - 10} \right| = \left| \frac{-0.036}{10} \right| = 0.0036 \left(\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{хв}} \right).$$

3) Визначимо середню швидкість хімічного процесу:

$$v_{\text{cp}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_n}{n} = \frac{0.00456 + 0.004 + 0.0036}{3} = 0,00405 \left(\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{хв}} \right).$$

Розрахуємо похибку вимірювань:

$$|\Delta v_1| = |0.00456 - 0.00405| = 0.00051;$$

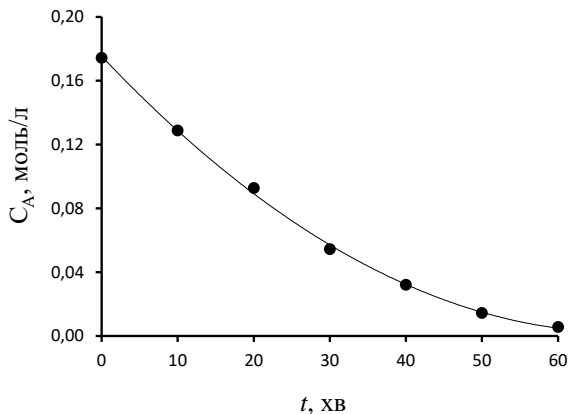
$$|\Delta v_2| = |0.004 - 0.00405| = 0.00005;$$

$$|\Delta v_3| = |0.0036 - 0.00405| = 0.00045;$$

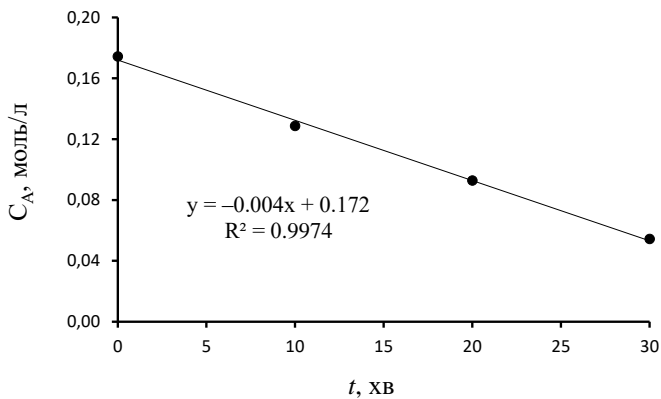
$$\Delta \bar{v} = \frac{0.00051 + 0.00005 + 0.00045}{3} = 0.000337;$$

$$v_{\text{cp}} = 0.00405 \mp 0.00038 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{ХВ}} \right).$$

4) Для використання графічного методу визначення швидкості реакції побудуємо кінетичну криву за допомогою засобів MS Excel:



5) Виберемо початкову лінійну ділянку кінетичної кривої, додамо на графік лінію тренду і рівняння, яке описує цю пряму.



Рівняння прямої має вигляд:

$$y = a x + b,$$

де a – тангенс кута нахилу прямої (у цьому випадку відповідає величині швидкості хімічної реакції);

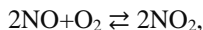
b – точка перетину прямої з віссю Y (у цьому випадку відповідає початковій концентрації реагенту A).

Для розрахунку швидкості хімічної реакції можна скористатися функцією «НАКЛОН()» або «SLOPE()» (якщо англійська версія MS Excel). У такому випадку потрібно обрати експериментальні дані за віссю ординат і абсцис у необхідному діапазоні (у цьому випадку – 30 хвилин від початку реакції).

б) Порівняємо значення швидкості, отримані розрахунковим (0.00405 моль/(л хв)) і графічним (0.004 моль/(л хв)) методами. Значення збігаються у межах похибки експерименту.

Відповідь: 0.004 моль/(л хв).

Задача 2. Як зміниться швидкість прямої і зворотної реакції:



за підвищення тиску у 2 рази?

Розв'язання:

1) Запишемо рівняння для визначення швидкості прямої і зворотної реакцій:

$$v_{\text{пр1}} = k_{\text{пр}} C(\text{NO})^2 C(\text{O}_2);$$

$$v_{\text{звор1}} = k_{\text{звор}} C(\text{NO}_2)^2.$$

За підвищення тиску у 2 рази концентрації реагентів теж збільшуються у 2 рази, тому що $p = CRT$.

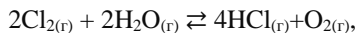
2) Після підвищення тиску швидкості прямої і зворотної реакцій:

$$v_{\text{пр2}} = k_{\text{пр}} (2C(\text{NO}))^2 2C(\text{O}_2) = k_{\text{пр}} 4C(\text{NO})^2 2C(\text{O}_2) = 8k_{\text{пр}} C(\text{NO})^2 C(\text{O}_2) = 8v_{\text{пр1}};$$

$$v_{\text{звор2}} = k_{\text{звор}} \cdot (2C(\text{NO}_2))^2 = k_{\text{звор}} \cdot 4C(\text{NO}_2)^2 = 4k_{\text{звор}} \cdot C(\text{NO}_2)^2 = 4v_{\text{звор1}}.$$

Відповідь: швидкість прямої реакції збільшиться у 8 разів, а зворотної – у чотири рази.

Задача 3. Як зміниться швидкість зворотної реакції:



якщо збільшити концентрацію HCl у чотири рази?

Розв'язання:

1) Запишемо рівняння для визначення швидкості зворотної реакції:

$$v_{\text{звор1}} = k_{\text{звор}} \cdot C(\text{HCl})^4 \cdot C(\text{O}_2).$$

2) Запишемо рівняння для визначення швидкості зворотної реакції після збільшення концентрації HCl:

$$\begin{aligned} v_{\text{звор2}} &= k_{\text{звор}} \cdot (4C(\text{HCl}))^4 \cdot C(\text{O}_2) = k_{\text{звор}} \cdot 256 C(\text{HCl})^4 \cdot C(\text{O}_2) = \\ &= 256 k_{\text{звор}} \cdot C(\text{HCl})^4 \cdot C(\text{O}_2) = 256 v_{\text{звор1}}; \end{aligned}$$

$$\frac{v_{\text{звор2}}}{v_{\text{звор1}}} = 256 \text{ разів.}$$

Відповідь: швидкість зворотної реакції збільшиться у 256 разів.

ЗАДАЧІ

Побудуйте кінетичну криву. Визначте швидкість реакції $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$ розрахунковим і графічним методами.

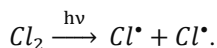
1	t , хв	0	10	20	30	40	50	60
	C_A , ммоль/л	218	161	116	68	40	18	7
2	t , хв	0	10	20	30	40	50	60
	C_A , ммоль/л	164	121	87	51	30	14	5
3	t , хв	0	10	20	30	40	50	60
	C_A , ммоль/л	302	223	161	94	56	25	10
4	t , хв	0	10	20	30	40	50	60
	C_A , ммоль/л	237	175	126	74	44	20	8
5	t , хв	0	10	20	30	40	50	60
	C_A , ммоль/л	144	106	77	45	26	12	5
6	t , хв	0	10	20	30	40	50	60
	C_A , ммоль/л	192	142	102	60	35	16	6
7	t , хв	0	10	20	30	40	50	60
	C_A , ммоль/л	288	213	153	90	53	24	9
8	t , хв	0	10	20	30	40	50	60
	C_A , ммоль/л	384	284	204	120	70	32	12
9	t , хв	0	10	20	30	40	50	60
	C_A , ммоль/л	128	95	68	40	23	11	4
10	t , хв	0	10	20	30	40	50	60
	C_A , ммоль/л	256	189	136	80	47	21	8

2. МОЛЕКУЛЯРНІСТЬ І ПОРЯДОК ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

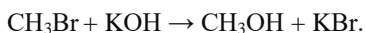
2.1. Молекулярність хімічної реакції

Елементарні реакції прийнято класифікувати за молекулярністю – кількістю частинок, які беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії.

Мономолекулярні – це реакції, в яких відбувається хімічне перетворення однієї молекули (ізомеризація, дисоціація, тощо):



Бімолекулярні – це реакції, елементарний акт яких здійснюється за умови зіткнення двох частинок (однакових або різних):



Тримолекулярні – це реакції, елементарний акт яких здійснюється під час зіткнення трьох частинок:



Реакції з молекулярністю більше трьох невідомі.

Для елементарних реакцій, що проводяться за близьких концентрацій вихідних речовин, величини молекулярності і порядку реакції збігаються. Проте ніякого чітко визначеного взаємозв'язку між поняттями молекулярності і порядку реакції не існує, оскільки порядок реакції характеризує кінетичне рівняння реакції, а молекулярність – механізм реакції. Молекулярність – завжди ціле позитивне число (1, 2 або 3). Порядок реакції може бути не тільки цілим, а й дробовим або навіть негативним, але не перевищувати значення 3.

2.2. Порядок хімічної реакції

Загальний порядок хімічної реакції – це сума показників ступенів, у яких знаходяться концентрації реагентів у рівнянні швидкості хімічної реакції.

$$v = kC_A^x C_B^y \dots$$
$$n = x + y + \dots$$

Частинний порядок – це показник ступеня, у якому знаходиться концентрація реагенту в рівнянні швидкості хімічної реакції.

Порядок реакції – це експериментальний параметр, який не дає змоги робити ніяких висновків про механізм реакції. Порядок реакції може мати дробове і навіть нульове значення. Нульове значення порядку реакції буває під час

взаємодії твердої речовини з рідкою, а також у реакціях розкладання деяких речовин на поверхні твердих речовин, коли швидкість розпаду речовин не залежить від концентрації їх в об'ємі. Реакції дробового порядку спостерігаються під час багатостадійних процесів, коли швидкості стадій близькі, але самі повільні стадії мають різний порядок.

Різницю між поняттями «порядок» і «молекулярність» реакції можна звести до такого:

1) молекулярність має цілком певний фізичний зміст, а порядок реакції – це величина формальна;

2) порядок реакції може приймати будь-які значення: цілі, дробові і навіть негативні, але не перевищувати 3; чисельні значення молекулярності обмежені числами 1, 2 і 3;

3) поняття «порядок» реакції можна використовувати для будь-яких реакцій, як складних, так і елементарних; поняття «молекулярності реакції» можна застосувати лише до елементарних стадій хімічних реакцій.

2.3. Методи визначення порядку реакції

Першим етапом під час кінетичного дослідження хімічної реакції є визначення порядку та константи швидкості. У всіх методах визначення порядку, які будуть розглядатися далі, вважається, що для реакції виконується основний постулат хімічної кінетики у вигляді рівняння (2.1):

$$v = kC^n, \quad (2.1)$$

де C – концентрація реагенту;

n – загальний порядок реакції;

k – істинна або ефективна константа швидкості реакції.

Якщо в системі перебігає хімічна реакція (2.1):



для визначення порядку використовують описані нижче методи.

2.3.1. Метод лінеаризації кінетичних рівнянь (графічний метод)

Цей метод використовується для визначення порядку простих реакцій. Для цього на основі експериментальних даних необхідно побудувати графіки у координатах, що використовуються для визначення констант швидкості різних порядків, як наведено на рисунку 2.1. Слід зазначити, що під час використання одних і тих самих експериментальних даних тільки на одному графіку залежність

буде лінійною, а в інших випадках – ні. У координатах якого порядку значення вкладаються на пряму – такий порядок цієї реакції. Якщо, наприклад, графік виявився лінійним у координатах $\ln C = f(t)$, то порядок реакції дорівнює одиниці, $C = f(t)$ – нульовий порядок, $1/C = f(t)$ – другий порядок і $1/C^2 = f(t)$ – третій порядок.

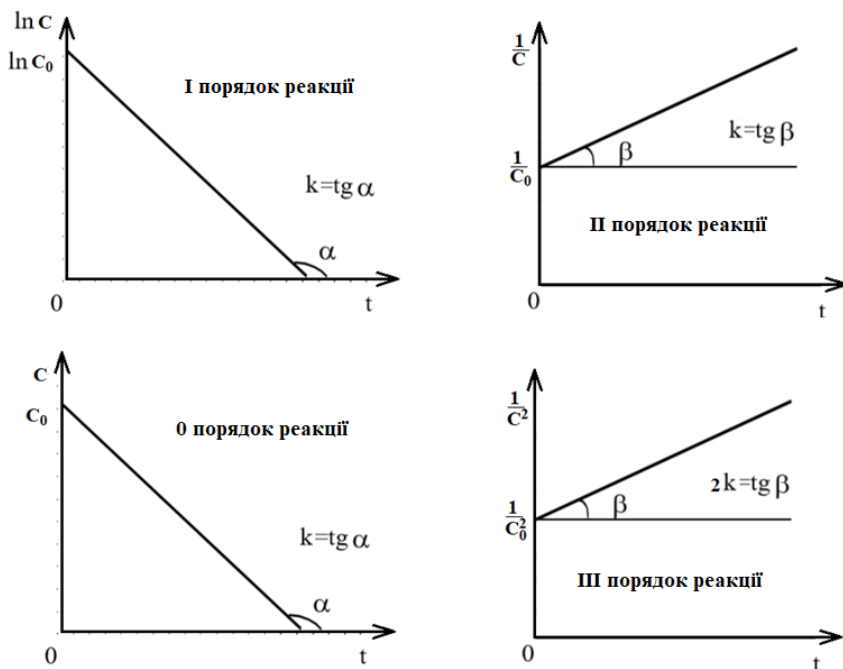


Рисунок 2.1 – Координати для визначення нульового, першого, другого і третього порядку реакції

2.3.2. Метод підбору кінетичного рівняння

Цей метод полягає у підстановці експериментальних даних у кінетичні рівняння різних порядків. Підставляючи значення концентрації реагенту в різні моменти часу у рівняння, обчислюють значення константи швидкості. Частинний або загальний порядок реакції дорівнює порядку того кінетичного рівняння, для якого величина константи швидкості, що розрахована у різні моменти часу, залишається сталою величиною у межах похибки експерименту. Цей метод використовується для визначення порядку простих реакцій. Вирази для визначення константи швидкості реакції наведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Вирази для визначення константи швидкості реакції

Порядок реакції	Вирази для константи швидкості
0	$k = \frac{1}{t} (C_0 - C)$
1	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$
2	$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C} \right)$
3	$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C_0^2} - \frac{1}{C^2} \right)$

2.3.3. Диференційний метод Вант-Гоффа

Для визначення загального або частинного порядку реакції можна використовувати залежність початкових швидкостей реакцій від початкових концентрацій вихідних речовин. Цей метод, на відміну від описаних вище, може використовуватись для визначення не тільки цілих порядків реакції, а також і дробових.

У разі визначення загального порядку реакції необхідно, щоб концентрації всіх реагентів співвідносилися 1 : 1, і тоді $C_A = C_B = C$. Вираз для початкової швидкості реакції описується рівнянням (2.2):

$$v_0 = k \cdot C_0^n \quad (2.2)$$

Інтегруючи вираз (2.2), отримаємо вираз (2.3):

$$\ln v_0 = \ln k + n \cdot \ln C_0 \quad (2.3)$$

За допомогою двох дослідів можна розрахувати порядок реакції, визначивши дві початкові швидкості реакції за двох різних початкових концентрацій реагентів. Наприклад, для проведення дослідів приготували дві реакційні суміші з початковими концентраціями реагентів $C_A = C_B = C_{01}$ моль/л і $C_A = C_B = C_{02}$ моль/л. Тоді отримаємо дві кінетичні криві з початковими швидкостями v_{01} і v_{02} , які визначимо за тангенсом кута нахилу початкових лінійних ділянок кінетичних кривих. Запишемо вирази для визначення швидкості реакції для цих двох випадків в інтегральній формі (вирази (2.4) і (2.5)).

$$\ln v_{01} = \ln k + n \cdot \ln C_{01}; \quad (2.4)$$

$$\ln v_{02} = \ln k + n \cdot \ln C_{02}. \quad (2.5)$$

Відніmemo вираз (2.4) від (2.5) і отримаємо вираз (2.6):

$$\ln v_{02} - \ln v_{01} = \ln k - \ln k + n \cdot \ln C_{02} - n \cdot \ln C_{01}. \quad (2.6)$$

Через те, що експериментальні дані отримані для однієї реакції в однакових умовах експерименту (температура, тиск), тільки з різними початковими концентраціями реагентів, константа швидкості реакції k залишається незмінною, як і значення порядку реакції. Тому $\ln k - \ln k = 0$, а порядок реакції (n) можемо винести за дужки. Перепишемо вираз (2.6) у вигляді (2.7) і виразимо значення порядку реакції (n) (вираз (2.8)):

$$\ln v_{02} - \ln v_{01} = n \cdot (\ln C_{02} - \ln C_{01}); \quad (2.7)$$

$$n = \frac{\ln v_{02} - \ln v_{01}}{\ln C_{02} - \ln C_{01}}. \quad (2.8)$$

У разі визначення частинного порядку реакції необхідно, щоб концентрація одного з реагентів була у нестачі відносно іншого (співвідносилися приблизно 1 : 10). Визначаємо частинний порядок реакції за реагентом, взятому у нестачі. Вираз для початкової швидкості реакції у випадку, коли концентрації реагентів не однакові, має вигляд:

$$v_0 = k \cdot C_{0A}^{n_1} \cdot C_{0B}^{n_2}. \quad (2.9)$$

Вважаємо, що на початковій ділянці кінетичної кривої концентрація реагенту, взятого у великому надлишку, практично не змінюється, і можна вважати її сталою. Наприклад, $C_{0A} \gg C_{0B}$, тоді $C_{0A} = \text{const}$. Позначимо добуток $k \cdot C_{0A}^{n_1} = k'$ і перепишемо вираз (2.9) у вигляді:

$$v_0 = k' \cdot C_{0B}^{n_2}. \quad (2.10)$$

Інтегруючи вираз (2.10) для початкової швидкості реакції, отримаємо вираз (2.11):

$$\ln v_0 = \ln k' + n_2 \cdot \ln C_{0B}. \quad (2.11)$$

За допомогою двох дослідів можна розрахувати частинний порядок реакції, визначивши дві початкові швидкості реакції за двох різних початкових концентрацій реагенту, взятого у нестачі, і однакової концентрації реагенту, що беремо у надлишку. Наприклад, $C_A = C_{0A}$ моль/л, $C_B = C_{0B1}$ моль/л і $C_A = C_{0A}$ моль/л, $C_B = C_{0B2}$ моль/л. Тоді отримаємо дві кінетичні криві і визначимо початкові швидкості v_{01} і v_{02} за тангенсом кута нахилу початкових лінійних ділянок кінетичних кривих і початковими концентраціями реагенту у нестачі

C_{0B1} і C_{0B2} . Запишемо вирази для визначення швидкості реакції для цих двох випадків в інтегральній формі (вирази (2.12) і (2.13)):

$$\ln v_{01} = \ln k' + n_2 \cdot \ln C_{0B1}; \quad (2.12)$$

$$\ln v_{02} = \ln k' + n_2 \cdot \ln C_{0B2}. \quad (2.13)$$

Віднімаємо вираз (2.12) від виразу (2.13) і отримуємо (2.14):

$$\ln v_{02} - \ln v_{01} = \ln k' - \ln k' + n_2 \cdot \ln C_{0B2} - n_2 \cdot \ln C_{0B1}. \quad (2.14)$$

Скоротимо $\ln k'$, винесемо частинний порядок реакції (n_2) за дужки і запишемо рівняння (2.14) у вигляді виразу (2.15), з якого виразимо частинний порядок за реагентом B (2.16):

$$\ln v_{02} - \ln v_{01} = n_2 \cdot (\ln C_{0B2} - \ln C_{0B1}); \quad (2.15)$$

$$n_2 = \frac{\ln v_{02} - \ln v_{01}}{\ln C_{02} - \ln C_{01}}. \quad (2.16)$$

Загальний і частинний порядки реакції можуть бути розраховані і для більшої кількості дослідів. У такому випадку значення порядку реакції повинно збігатись у межах похибки експерименту.

Для визначення частинного та загального порядку реакції графічним методом, використовуючи диференціальний метод Вант-Гоффа, необхідно записати серію кінетичних кривих (бажано більше чотирьох). Використовуємо співвідношення реагентів, як це описано вище, і визначаємо початкові швидкості за тангенсом кута нахилу початкових лінійних ділянок кінетичних кривих, як це наведено на рисунку 2.2.

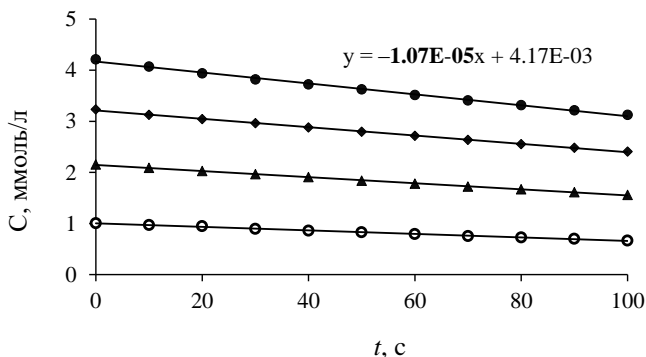


Рисунок 2.2 – Залежності концентрації від часу

Використовуючи вираз для початкової швидкості реакції в інтегральному вигляді $\ln v_0 = \ln k + n \cdot \ln C_0$, будемо залежність у координатах $\ln v_0$ від $\ln C_0$ і за тангенсом кута нахилу прямої визначаємо порядок реакції (рис. 2.3).

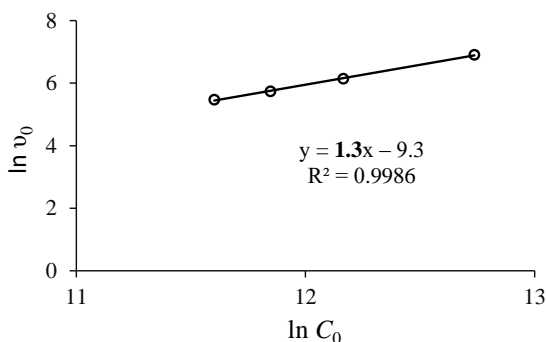


Рисунок 2.3 – Залежність логарифма початкової швидкості від логарифма початкової концентрації

2.3.4. Визначення порядку реакції за одною кінетичною кривою

Цей метод менш точний, ніж розглянутий вище метод Вант-Гоффа, через те, що використовується лише одна кінетична крива. Але він може бути використаний для визначення порядку реакції у випадках, коли немає можливості отримати більше кінетичних даних.

Пам'ятаючи, що середню швидкість реакції можна визначити за формулою (2.17):

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \left| \frac{C_1 - C_2}{t_1 - t_2} \right|, \quad (2.17)$$

визначимо швидкості реакції на кожній ділянці між двома експериментально отриманими точками (рис. 2.4).

Розрахуємо порядок реакції, використовуючи формулу (2.8) для кожної пари концентрацій і швидкостей:

$$n_1 = \frac{\ln v_1 - \ln v_2}{\ln C_1 - \ln C_2};$$

$$n_2 = \frac{\ln v_2 - \ln v_3}{\ln C_2 - \ln C_3};$$

$$n_3 = \left| \frac{\ln v_3 - \ln v_4}{\ln C_3 - \ln C_4} \right|.$$

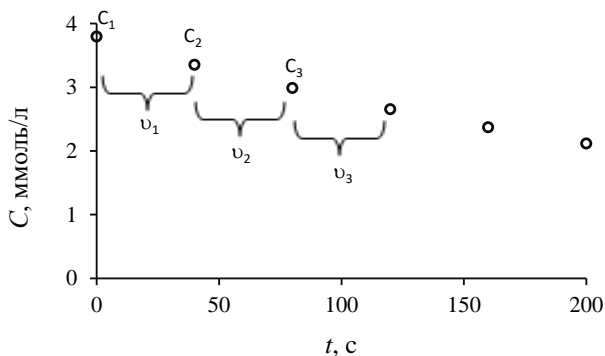


Рисунок 2.4 – Залежність концентрації від часу

Потім знаходимо середнє значення порядку реакції. Для цього суму всіх отриманих чисел розділимо на їх кількість:

$$\bar{n} = \frac{n_1 + n_2 + n_3}{3}.$$

Також можемо визначити загальний або частинний порядок реакції графічним методом. Для цього беремо співвідношення реагентів, як це описано у методі Вант-Гоффа. Використовуючи визначені швидкості реакції на кожній ділянці між двома експериментально отриманими точками кінетичної кривої і величини концентрацій у цих точках, будемо графік залежності у координатах $\ln v$ від $\ln C$ і за тангенсом кута нахилу прямої визначаємо порядок реакції.

2.3.5. Метод визначення часу напівперетворення

Цей метод полягає у визначенні часу напіврозпаду ($t_{1/2}$) для реакції з використанням декількох початкових концентрацій. Як видно з виразів у таблиці 2.2, для реакції першого порядку час напівперетворення не залежить від початкової концентрації (C_0), для реакції другого порядку він є обернено пропорційним C_0 . За характером залежності $t_{1/2}$ від C_0 можливо зробити висновок про загальний або частинний порядок реакції (залежно від того, які співвідношення між початковими концентраціями реагентів використовувались у досліді).

Метод можна застосувати для визначення цілих порядків.

Таблиця 2.2 – Вираз для визначення періоду напівперетворення

Порядок реакції	Вираз для періоду напівперетворення
0	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{C_0}{2k}$
1	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{C_0}$
3	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{3}{2C_0^2}$

2.3.6. Метод Оствальда–Нойса

Коли час напівперетворення великий, можна користуватися більш загальним методом, визначаючи порядок реакції за часом досягнення певної частини перетворення речовини (p), наприклад, $1/3$, $1/2$ або $2/3$. Для цього використовують формулу (2.18):

$$n = 1 + \frac{\ln\left(\frac{t'}{t''}\right)}{\ln\left(\frac{C_0'}{C_0''}\right)}, \quad (2.18)$$

де t' і t'' – час досягнення певної частини перетворення за початкових концентрацій реагентів C_0' і C_0'' відповідно.

Порівняємо час перетворення вихідної речовини у реакціях різного порядку за однакових початкових концентрацій і рівних за величиною констант швидкості реакції (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Час перетворення вихідної речовини у реакціях різного порядку за однакових початкових концентрацій і рівних за величиною констант швидкості реакції

Перетворення на $1/p$	Порядок		
	0	1	2
1/3	0.33	0.40	0.50
1/2	0.50	0.69	1.00
2/3	0.66	1.10	2.00

За невеликих ступенів перетворення неможливо визначити порядок реакції з великою точністю. У таких випадках можна користуватись аналітичними формулами для реакції різних порядків, що наведено у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Відношення часу перетворення вихідної речовини в реакціях різного порядку за однакових початкових концентрацій і рівних за величиною констант швидкості реакції

Перетворення на 1/p	Порядок			
	1	2	3	N
$t_{1/2}/t_{1/4}$	2.40	3.00	3.86	$(2^{n-1} - 1)/[(4/3)^{n-1} - 1]$
$t_{1/2}/t_{1/3}$	1.70	2.00	2.40	$(2^{n-1} - 1)/[(3/2)^{n-1} - 1]$
$t_{1/2}/t_{3/4}$	0.50	0.33	0.20	$(2^{n-1} - 1)/[4^{n-1} - 1]$

У загальному випадку, знаючи час напівперетворення для декількох початкових концентрацій, визначимо порядок реакції за формулою (2.19):

$$n = \frac{\ln \{(t_{1/2})_2 / (t_{1/2})_1\}}{\ln \{(c_0)_1 / (c_0)_2\}} + 1. \quad (2.19)$$

Знаючи порядок і константу швидкості реакції, можемо записати вираз для визначення періоду напівперетворення (2.20):

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n - 1)k^{(n)}c_0^{n-1}}. \quad (2.20)$$

Рівняння (2.20) можна звести до простого виразу (2.21):

$$t_{1/2} = \frac{A}{C_0^{n-1}}. \quad (2.21)$$

Після логарифмування якого отримаємо рівняння (2.22):

$$\ln t_{1/2} = \ln A - (n - 1) \cdot \ln C_0. \quad (2.22)$$

Вираз (2.22) використовується для графічного визначення порядку реакції. Для цього будують графік залежності $\ln t_{1/2}$ від $\ln C_0$ і за тангенсом кута нахилу прямої визначають порядок реакції (вираз (2.23)):

$$n = tga + 1. \quad (2.23)$$

Питання для самоконтролю

1. Чи може молекулярність і порядок реакції мати однакове значення? Поясніть свою відповідь.

2. Чому порядок реакції може застосовуватись для всіх типів реакцій, а молекулярність – тільки для простих?

3. Який метод визначення порядку реакції, на вашу думку, є більш точним? Чому?

4. Як розрахувати порядок реакції, використовуючи метод Оствальда–Нойса? Які обмеження використання цього методу?

5. Чому метод визначення порядку реакції за однією кінетичною кривою є недостатньо точним?

6. Які методи визначення порядку реакції належать до інтегральних, а які до диференціальних?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

Визначення порядку реакції окислення йодид-іонів іонами тривалентного Феруму

Мета роботи: визначити частинні й загальний порядки досліджуваної реакції.

Реактиви:

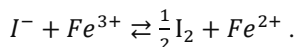
- 1) 0.02 М розчин FeCl_3 ;
- 2) 0.1 М розчин HCl ;
- 3) 0.02 М розчини KCl та KI ;
- 4) 0.01 н розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,
- 5) 1 %-вий розчин крохмалю.

Обладнання та посуд:

- 1) колби для титрування на 250 мл – 4 шт.;
- 2) бюретка – 1 шт.;
- 3) піпетка об'ємом 10 мл – 2 шт.;
- 4) піпетка об'ємом 25 мл – 2 шт.;
- 5) циліндр об'ємом 50 мл – 1 шт.;
- 6) воронка – 1 шт.;
- 7) секундомір.

А. Визначення частинних порядків реакції

Процес окислення йодид-іонів іонами тривалентного Феруму перебігає за загальним рівнянням:



Для визначення частинних порядків реакції використовують *диференційний метод Вант-Гоффа*, розглянутий у підрозділі 2.3.3.

Послідовність виконання роботи

Для визначення частинного порядку за іонами Fe^{3+} готують чотири реакційні суміші з різним вмістом FeCl_3 і однаковою концентрацією KI . Для цього в чотири сухі пронумеровані колби вливають розчини FeCl_3 ¹, HCl , KCl ² та дистильовану воду у співвідношеннях, наведених у таблиці 1, та перемішують. Воду і розчин KCl відміряють за допомогою бюреток, а розчини FeCl_3 і HCl – піпетками.

¹ Можна використовувати розчини $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, HNO_3 , KNO_3 та ін.

² HCl і KCl вводять у реакційну суміш для підтримання постійної іонної сили і пригнічення гідролізу FeCl_3 .

У кожен колбу (таблиця 1) додають декілька крапель 1 %-ого розчину крохмалю та швидко вливають з хімічного стакану заздалегідь підготовлені **20 мл 0.02 М КІ** і ретельно перемішують. Момент вливання розчину КІ у колбу вважають початком реакції (*вмикають секундомір*). Йод, який виділяється внаслідок реакції, забарвлює розчин у синій колір через утворення йодкрохмального комплексу. Після появи забарвлення реакційну суміш (*увесь об'єм*) титрують 0.01 н розчином тіосульфату натрію до зникнення кольору. Через деякий час знову з'являється синє забарвлення. Потрібно уважно стежити за забарвленістю розчину через те, що колір з'являється раптово. Почекати декілька секунд, щоб забарвлення стало насичено синім і титрувати, поки розчин у колбі не стане безбарвним. Час повторної появи забарвлення та загальний об'єм тіосульфату натрію, що пішов на титрування реакційної суміші, заносять до таблиці 2. Секундомір протягом всього досліду не вимикати. Кількість доданого тіосульфату натрію еквівалентна кількості йоду, що виділився.

Виконують 8–10 титрувань досліджуваної реакційної суміші, швидко додаючи розчин тіосульфату натрію невеликими порціями³ після повторної появи забарвлення. Кожного разу фіксують час появи забарвлення (від початку досліду) і відповідний йому об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, який пішов на титрування від початку реакції, а не кількість тіосульфату, що витратився на знебарвлення розчину впродовж одного титрування у певний момент часу.

Таблиця 1 – Об'єми вихідних розчинів для приготування реакційних сумішей

Номери реакційних сумішей	Об'єми розчинів, мл			
	0.02 М FeCl_3	0.1 М HCl	0.02 М KI	H_2O (дист.)
1	2	10	38	30
2	4	10	26	40
3	6	10	14	50
4	8	10	2	60

Таблиця 2 – Результати титрування реакційних сумішей

Номер реакційної суміші	Час появи забарвлення t , с	Загальний об'єм 0.01 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до моменту t , V , мл	Загальний об'єм розчину, що титрується, $V_{\text{р.с.}}$, мл	$C(\text{I}_2)$, моль/л

³Розчин під час цього має знебарвитись.

Для визначення частинного порядку реакції за іоном I^- дослід проводять аналогічно, використовуючи реакційні суміші, приготовані згідно з таблицею 3. Після цього у кожену колбу вносять кілька крапель крохмалю і безпосередньо перед початком дослідів швидко додають за допомогою хімічного стакану попередньо підготовані **20 мл 0.02 М FeCl₃**. Реакційну суміш ретельно перемішують. Результати титрування заносять до таблиці 2.

Таблиця 3 – Об'єми вихідних розчинів для приготування реакційних сумішей

Номери реакційних сумішей	Об'єми розчинів, мл			
	0.02 М KI	0.1 М HCl	0.02 М KCl	H ₂ O (дист.)
5	6	10	34	30
6	8	10	32	30
7	10	10	30	30
8	12	10	28	30

Для визначення загального порядку реакції готують реакційні суміші, як це наведено у таблиці 4, та додають кілька крапель крохмалю. **Останнім швидко вливають 0.02 М розчин KI** і ретельно перемішують. Момент додавання розчину йодиду калію у реакційну суміш вважають початком реакції. Проводять експеримент, як це описано вище для визначення частинних порядків реакції. Виконують 8–10 титрувань реакційної суміші. Результати заносять у таблицю 2.

Таблиця 4 – Об'єми вихідних розчинів для приготування реакційних сумішей

Номери реакційних сумішей	Об'єми розчинів, мл				
	0.02 М FeCl ₃	0.02 М KI	0.1 М HCl	0.02 М KCl	H ₂ O (дист.)
9	10	10	10	40	30
10	11	11	10	38	30
11	12	12	10	36	30
12	13	13	10	34	30

Обробка результатів

За отриманими даними обчислюють концентрацію продукту реакції – йоду – для кожного моменту часу t за формулою:

$$C_{I_2} = \frac{C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{2 \cdot V_{P.C.}}$$

Необхідно враховувати, що загальний об'єм реакційної суміші ($V_{P.C.}$) зростає завдяки тіосульфату натрію, що додається під час титрування.

Будують кінетичні криві у координатах $C_{12} = f(t)$ і визначають початкові швидкості реакції за різних початкових концентрацій FeCl_3 або KI .

Для визначення частинних порядків реакції використовують диференційний метод Вант-Гоффа (див. теорію у розділі 2.3.3).

Початкову концентрацію реагенту, наприклад, Fe^{3+} , обчислюють за рівнянням:

$$C_{0, \text{Fe}^{3+}} = \frac{C_{0\text{FeCl}_3} \cdot V_{\text{FeCl}_3}}{V_{\text{р.с.}}}$$

де V_{FeCl_3} – об'єм 0.02 М розчину FeCl_3 , необхідний для приготування реакційної суміші, мл;

C_{FeCl_3} – початкова концентрація хлориду Феруму;

$V_{\text{р.с.}}$ – загальний об'єм реакційної суміші до початку титрування.

Результати розрахунків v_0 , C_0 , $\ln v_0$, $\ln C_0$, n оформити у вигляді таблиці 5.

Таблиця 5 – Результати обчислень під час визначення частинного порядку реакції

Номер розчину	$C_{0, \text{Fe}^{3+}}$ або C_0 , г, моль/л	v_0 , моль/(л·с)	$\ln C_0$	$\ln v_0$	$n_{\text{Fe}^{3+}}$ (г)

Б. Визначення загального порядку реакції

Загальний порядок реакції можна визначити за даними одного кінетичного дослідження за умови стехіометричного співвідношення реагентів.

Для більш точного визначення загального порядку реакції застосовуємо диференційний метод Вант-Гоффа. Для розрахунків використовувати кінетичні дані, отримані з дослідів 9–12 (таблиця 4). Також необхідно визначити загальний порядок реакції за однією кінетичною кривою, як це описано у теорії перед роботою у розділі 2.3.4.

Завдання до роботи

1. Побудуйте кінетичні криві $C_{12} = f(t)$ і визначте початкові швидкості реакції v_0 за різних вихідних концентрацій.

2. Визначте частинний порядок реакції розрахунковим методом і графічно, використовуючи диференційний метод Вант-Гоффа. Порівняйте отримані значення порядку реакції.

3. Визначте загальний порядок реакції, використовуючи диференціальний метод Вант-Гоффа та за одною кінетичною кривою. Порівняйте отримані значення порядку реакції.

Контрольні питання

1. Дайте визначення загального і частинного порядків реакції.
2. Дайте визначення кінетичної кривої. У яких координатах вона будується?
3. Як можливо визначити початкову і середню швидкість реакції за кінетичною кривою?
4. Які методи визначення порядку реакції вам відомі? У чому їх сутність?
5. Як визначити частинні порядки реакції за допомогою диференціального методу Вант-Гоффа?
6. Які експериментальні дані необхідні для визначення частинних та загального порядків досліджуваної реакції?
7. У чому полягають особливості кінетики цієї реакції? Запишіть рівняння реакції у повній та скороченій іонній формах.
8. Чому під час хімічної реакції реакційна суміш синіє?
9. Дайте визначення швидкості хімічної реакції. Як її визначити у наведеній лабораторній роботі?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

Дослідження кінетики гомогенної реакції окислення йодид-іону персульфат-іоном

Мета роботи: визначити порядки реакції за іонами йоду та персульфату інтегральним і диференціальним методами.

Реактиви:

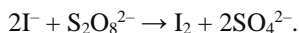
- 1) 0.2 М розчин йодиду калію;
- 2) 0.1 М розчин персульфату амонію;
- 3) 0.005 М розчин йоду.

Обладнання та посуд:

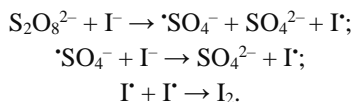
- 1) спектрофотометр;
- 2) піпетки об'ємом 5 мл – 1 шт.;
- 3) піпетка об'ємом 10 мл – 1 шт.;
- 4) піпетка об'ємом 20 мл – 1 шт.;
- 5) пробірки – 5 шт.;
- 6) скляна паличка;
- 7) секундомір.

Теоретична частина

Реакція окислення йодид-іону персульфат-іоном у водному розчині перебігає за такими рівняннями:



Механізм реакції включає три кінетично значущі стадії:



Перша стадія – повільна (лімітуюча), дві останні йдуть дуже швидко. За перебігом реакції зручно спостерігати за зміною концентрації йоду, який виділяється у реакційній суміші. Оскільки розчин йоду має відповідне забарвлення, то в експерименті вимірюють оптичну густину розчину.

Закон світлопоглинання Бугера–Ламберта–Бера встановлює пряму лінійну залежність між концентрацією та вимірюваною оптичною густиною речовини:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon Cl,$$

де A – оптична густина;

I_0 – інтенсивність світла, яке пройшло крізь розчин порівняння;

I – інтенсивність світла, яке пройшло крізь зразок;

E – коефіцієнт молярного поглинання (екстинкції) за довжини хвилі λ , визначається, як характеристика поглинання світла у залежності від концентрації певної речовини у розчині, вимірюється у л/(моль см);

C – концентрація речовини, моль/л;

l – довжина поглинаючого шару, см.

Коефіцієнт екстинкції ϵ вимірюється на максимумі смуги поглинання речовини. Закон світлопоглинання Бугера–Ламберта–Бера виводиться з припущення про незалежність ϵ від концентрації речовини, товщини поглинаючого шару та наявності у реакційній суміші інших речовин, смуги поглинання яких не перекриваються зі смугами поглинання досліджуваної речовини. Тому фактично визначення концентрації цього компонента пов'язано тільки з вимірюванням оптичної густини в його смуги поглинання. Насправді є області концентрацій та інтенсивності випромінювання, де ці припущення не виконуються. До того ж може відбуватися зсув максимуму смуги поглинання речовини через взаємодію з розчинником. Для визначення концентрації речовин (у цьому випадку йоду) використовують градувальні (калібрувальні) графіки – залежності оптичної густини від відомої концентрації речовини серії розчинів.

Послідовність виконання

А. Побудова калібрувального графіка для визначення концентрації йоду

Робочі розчини готують послідовним розведенням вихідного розчину йоду. Для цього у чотири пробірки піпеткою вносять 5 мл дистильованої води, потім до першої додають 5 мл 0.005 М розчину йоду і ретельно перемішують. Піпеткою відбирають 5 мл розчину, переносять до другої пробірки, ретельно перемішують. Так повторюють для всіх пробірок, що залишилися, і розраховують концентрації отриманих розчинів. Потім по черзі (від меншої концентрації до вихідного розчину) розчин з кожної пробірки переносять у кювету спектрофотометра та вимірюють оптичну густина за довжини хвилі 525 нм. Отримані дані та розраховані величини концентрацій заносять до таблиці 1.

Будують графік залежності A від $C(I_2)$ і за тангенсом кута нахилу отриманої прямої визначають коефіцієнт екстинкції йоду.

Таблиця 1 – Вимірювані та розрахункові величини для визначення концентрації йоду

№ пробірки	$C(I_2)$, моль/л	Оптична густина розчину, A
1	0.005	
2		
3		
4		
5		

Б. Дослідження кінетики гомогенної реакції окислення йодид-іона персульфат-іоном

Для дослідження кінетики окислення йодид-іона дослід повторюють шість разів з різними початковими концентраціями вихідних речовин. Значення об'ємів реагентів наведено у таблиці 2.

Таблиця 2 – Об'єми та концентрації реагентів

№	$V_0(KI)$, мл	$V_0((NH_4)_2S_2O_8)$, мл	$V_0(H_2O)$, мл	$C_0(KI)$, моль/л	$C_0((NH_4)_2S_2O_8)$, моль/л
1	20	2	3		
2	20	3	2		
3	20	5	0		
4	2	20	3		
5	3	20	2		
6	5	20	0		

Для першого досліду у мірну колбу на 25 мл № 1, додають 3 мл дистильованої води, 2 мл 0.1 М розчину $(NH_4)_2S_2O_8$, доводять до мітки 0.2 М розчином KI та ретельно перемішують. Час додавання 0.2 М розчину KI приймають за початок реакції та вмикають секундомір. Потім розчин з колби № 1 швидко переносять до кювети спектрофотометра і одразу ж записують значення оптичної густини в цей момент часу за довжиною хвилі 525 нм. Такі значення оптичної густини записують через кожні 30 секунд протягом 10 хвилин. Після цього слід вилити розчин і промити кювету дистильованою водою. Дані занести до таблиці 3. Вимірювання повторити для дослідів 2–6 як це описано вище.

Таблиця 3 – Результати кінетичного експерименту

№ колби	Час, с	A	$C_t(I_2)$, моль/л	$C_t(S_2O_8^{2-})$, моль/л	$C_t(I^-)$, моль/л	$\ln(C_t)$	$1/C_t$

Обробка результатів

Для розрахунку порядку реакції за персульфат-іоном (дослід 1, 2, 3) необхідно побудувати графік залежності концентрації персульфат-іону від часу. Для цього розрахувати концентрації йоду $C_t(I_2)$, який виділився, використовуючи рівняння ($l = 1$ см):

$$A = \varepsilon l C.$$

Потім визначити поточну концентрацію персульфат-іону $C_t(S_2O_8^{2-})$ за різницею між вихідною концентрацією персульфат-іону $C_0((NH_4)_2S_2O_8)$ та концентрацією йоду $C_t(I_2)$, який виділився, використовуючи рівняння:

$$C_t(S_2O_8^{2-}) = C_0((NH_4)_2S_2O_8) - C_t(I_2).$$

Результати занести до таблиці 3.

Аналогічно розрахувати поточну концентрацію йодид-іону $C_t(I^-)$ (дослід 4, 5, 6) за різницею між вихідною концентрацією йодид-іону $C_0(I^-)$ та концентрацією йоду $C_t(I_2)$, який виділився, використовуючи рівняння:

$$C_t(I^-) = C_0(I^-) - C_t(I_2).$$

Визначення загального порядку реакції аналітичним методом

Для визначення загального порядку реакції необхідно побудувати графіки у координатах C_t від t , $\ln C_t$ від t та $1/C_t$ від t , використовувати концентрацію того компонента, який бере участь у реакції у недостатчі. На всіх залежностях провести лінії тренду і за величиною коефіцієнта кореляції визначити, який графік краще вкладається на пряму. Зробити висновок про порядок реакції.

Визначення частинних порядків реакції

Щоб визначити порядки реакції за персульфат-іоном α та йодид-іоном β , записують вираз для початкової швидкості реакції:

$$v_0 = k C_0(S_2O_8^{2-})^\alpha C_0(I^-)^\beta.$$

Прологарифмувавши рівняння швидкості, отримуємо вираз:

$$\ln v_0 = \ln k + \alpha \ln C_0(S_2O_8^{2-}) + \beta \ln C_0(I^-).$$

Якщо початкова концентрація йодид-іону майже не змінюється, наприклад, у дослідях 1, 2 і 3, а концентрація персульфат-іону є змінною, тоді з різниці початкових швидкостей реакції у першому v_{01} та другому v_{02} дослідях можна визначити порядок реакції α за $S_2O_8^{2-}$:

$$\alpha = \frac{\ln v_{01} - \ln v_{02}}{\ln C_{01}(S_2O_8^{2-}) - \ln C_{02}(S_2O_8^{2-})}$$

Аналогічно розрахувати α , використовуючи попарно значення з дослідів 2 і 3 та 1 і 3. Усереднюють отримані значення α та записують у таблицю 4.

Якщо початкова концентрація персульфат-іону у дослідях однакова (4, 5, 6), а концентрація йодид-іону змінюється, тоді з різниць початкових швидкостей реакції у четвертому v_{04} та п'ятому v_{05} дослідях можна визначити порядок реакції β за Γ^- :

$$\beta = \frac{\ln v_{04} - \ln v_{05}}{\ln C_{04}(\Gamma^-) - \ln C_{05}(\Gamma^-)}$$

Аналогічно розраховують значення β для дослідів 5 і 6, 4 і 6. Середнє значення порядку реакції β , округлюють до десятих, і заносять його до таблиці 4. Визначити α та β графічним методом та порівняти із розрахованими за формулами значеннями.

За знайденими частинними порядками реакції окислення йодид-іону персульфат-іоном (α та β) розраховують константу швидкості реакції k для всіх шести дослідів, виразивши її з формули:

$$\ln v_0 = \ln k + \alpha \ln C_0(S_2O_8^{2-}) + \beta \ln C_0(\Gamma^-)$$

Розраховані значення констант швидкостей записують до таблиці 4 та визначають її середнє значення.

Таблиця 4 – Результати кінетичного експерименту

№	v_0 , моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$	$\alpha(S_2O_8^{2-})$	$\beta(\Gamma^-)$	k
1				
2				
3				
4				
5				
6				
				$k_{\text{сер.}}$

Після цього потрібно побудувати графіки залежності $\ln v_0$ від $\ln C_0(S_2O_8^{2-})$ за $C_0(\Gamma^-) = \text{const}$ та $\ln v_0$ від $\ln C_0(\Gamma^-)$ за $C_0(S_2O_8^{2-}) = \text{const}$. З отриманих графіків визначити логарифми спостережуваних констант і істинні константи швидкості. Для перевірки правильності розрахунків потрібно порівняти отримані графічним методом значення з розрахованими за формулами.

Завдання до роботи

1. Побудуйте калібрувальний графік для визначення концентрації розчинів йоду.
2. Розрахуйте поточну концентрацію персульфат-іона та йодид-іона для всіх дослідів.
3. Визначте загальний порядок реакції аналітичним методом за даними таблиці 3.
4. Визначте початкові швидкості реакції за персульфат-іоном та йодид-іоном розрахунковим і графічним методами.
5. Розрахуйте частинний порядок реакції β за I^- . Визначте середнє значення і занесіть до таблиці 4.
6. Розрахуйте частинний порядок реакції α за $S_2O_8^{2-}$ -іоном. Визначте середнє значення і занесіть до таблиці 4.
7. Визначте загальний порядок і порівняйте зі значенням отриманим у пункті 3.
8. Для кожного дослідів розрахуйте константу швидкості реакції та знайдіть її середнє значення $k_{\text{сер}}$. Отриманий результат занесіть у таблицю 4.
9. Графічним методом визначте спостережувані константи швидкості реакції та частинні порядки. Розрахуйте істинні константи швидкості та порівняйте отримані дані з розрахованими за формулами.

Контрольні питання

1. Що таке порядок реакції?
2. Що таке загальний і частинний порядок реакції?
3. Напишіть механізм досліджуваної реакції.
4. Який метод використовується для отримання кінетичних кривих у цій роботі?
5. Як визначити порядок реакції у цій системі?
6. Що таке швидкість реакції?
7. Як визначають початкову швидкість досліджуваної реакції?
8. Як визначають константу швидкості досліджуваної реакції?
9. Виведіть рівняння для розрахунку константи швидкості для загального порядку, знайденого у цій лабораторній роботі.
10. У чому суть інтегрального методу визначення порядку реакції?
11. У чому суть диференційного методу визначення порядку реакції?

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

Задача 1. Для реакції $A_{(г)} \rightarrow B_{(г)} + D_{(г)}$ отримані такі експериментальні дані:

<i>t</i> , години	0	4	8	12	16
<i>P</i> 10 ⁻³ , Па	22.9	31.8	39.2	46.9	54.8

Визначте порядок реакції і середнє значення константи швидкості за сталого об'єму і температури 298 К, спостерігаючи за зміною тиску під час реакції.

Розв'язання:

1) Перепишемо тиск у Паскалях:

<i>t</i> , години	0	4	8	12	16
<i>P</i> , Па	22 900	31 800	39 200	46 900	54 800

2) Проводити розрахунки за зміною тиску можна лише у тому випадку, коли сума об'ємів газоподібних реагентів і продуктів відрізняються. У нашому випадку вступає у реакцію 1 об'єм, а утворюється під час реакції два об'єми. За час *t* тиск у системі змінився від P_0 на початку реакції до значення *P*. Оскільки, відповідно до стехіометричного рівняння реакції, за час *t* прореагувала концентрація речовини *A*, що пропорційна зміні тиску P_x , і утворилось $2P_x$ газоподібних продуктів реакції, загальний тиск у системі буде дорівнювати:

$$P = P_0 - P_x + 2P_x = P_0 + P_x.$$

Виразимо P_x :

$$P_x = P - P_0$$

<i>t</i> , години	4	8	12	16
P_x , Па	8 900	16 300	24 000	31 900

З рівняння Клапейрона–Менделєєва виражаємо концентрацію:

$$P_x = C_x RT, C_x = \frac{P_x}{RT};$$

$$C_1 = \frac{P_1}{RT} = \frac{8900}{8.314 \cdot 298} = 3.59 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right);$$

$$C_2 = \frac{P_2}{RT} = \frac{16300}{8.314 \cdot 298} = 6.58 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right);$$

$$C_3 = \frac{P_3}{RT} = \frac{24000}{8.314 \cdot 298} = 9.69 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right);$$

$$C_4 = \frac{P_4}{RT} = \frac{31900}{8.314 \cdot 298} = 12.88 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right).$$

3) Розрахуємо швидкості реакції:

$$v_1 = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{6.58 - 3.59}{4 - 0} = \frac{2.99}{4} = 0.75 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{ГОД}} \right);$$

$$v_2 = \frac{C_3 - C_2}{t_3 - t_2} = \frac{9.69 - 6.58}{8 - 4} = \frac{3.11}{4} = 0.78 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{ГОД}} \right);$$

$$v_3 = \frac{C_4 - C_3}{t_4 - t_3} = \frac{12.88 - 9.69}{12 - 8} = \frac{3.19}{4} = 0.80 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{ГОД}} \right).$$

4) Розрахуємо натуральні логарифми швидкостей реакції і концентрацій:

$$\ln v_1 = \ln 1.28 = -0.29;$$

$$\ln v_2 = \ln 1.88 = -0.25;$$

$$\ln v_3 = \ln 2.27 = -0.23;$$

$$\ln C_1 = \ln 3.59 = 1.28;$$

$$\ln C_2 = \ln 6.58 = 1.88;$$

$$\ln C_3 = \ln 9.69 = 2.27.$$

5) Розрахуємо порядок реакції:

$$n_1 = \frac{\ln v_2 - \ln v_1}{\ln C_2 - \ln C_1} = \frac{-0.25 - (-0.29)}{1.88 - 1.28} = 0.0657;$$

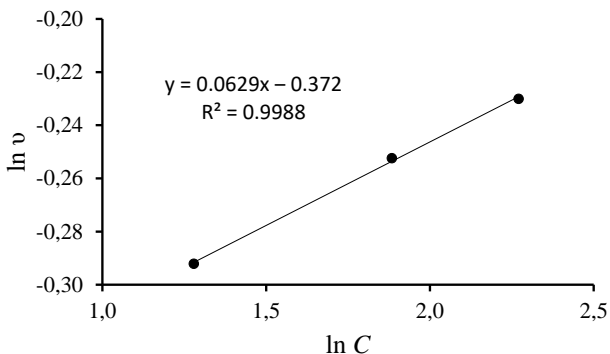
$$n_2 = \frac{\ln v_3 - \ln v_2}{\ln C_3 - \ln C_2} = \frac{-0.23 - (-0.25)}{2.27 - 1.88} = 0.0662;$$

$$\bar{n} = \frac{n_1 + n_2}{2} = \frac{0.0657 + 0.0662}{2} = 0.066.$$

6) Розрахуємо порядок реакції графічним методом. Для цього використовуємо рівняння швидкості у логарифмічному вигляді:

$$\ln v = \ln k + n \cdot \ln C.$$

Будуємо залежність $\ln v = f(\ln C)$. Порядок реакції визначаємо за тангенсом кута нахилу прямої.



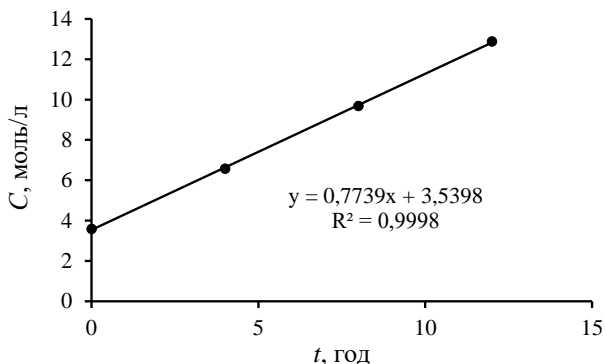
Розраховане значення порядку реакції співпадає зі значенням, визначеним графічно.

7) Через те, що реакція перебігає за нульовим порядком значення константи швидкості співпадає з величиною швидкості цієї реакції. Її можна визначити аналітичним та графічним способами.

Швидкість реакції вже була розрахована у пункті 3, тому зразу знайдемо середнє значення:

$$\bar{v} = \frac{v_1 + v_2 + v_3}{3} = \frac{0.75 + 0.78 + 0.80}{3} = 0.77 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{ГОД}} \right).$$

Розрахуємо константу швидкості графічним методом, пам'ятаючи, що вона дорівнює величині тангенса кута нахилу прямої у координатах $C = f(t)$:



Відповідь: реакція нульового порядку, $k = 0.77$ моль/(л год).

Для гомогенної реакції $A + B \rightarrow D + F$ наведені залежності концентрації речовини A від часу за початковою концентрацією B 3 моль/л та залежності концентрації речовини B від часу за початковою концентрацією A 5 моль/л. Визначте частинні та загальний порядок реакції, ефективну та істинну константи швидкості реакції.

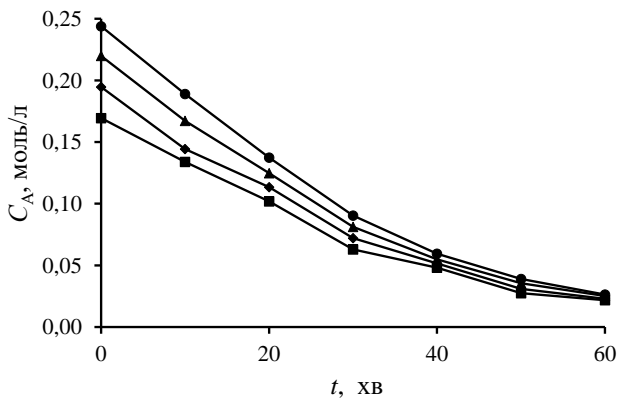
t , хв	0	10	20	30	40	50	60
C_A , ммоль/л	244	189	137	90	60	39	26
	220	167	125	81	55	35	25
	195	144	113	72	52	31	23
	169	134	102	63	48	27	22
C_B , ммоль/л	532	393	283	166	97	46	16
	500	370	266	156	92	42	15
	471	347	250	147	86	40	15
	442	326	235	137	81	38	14

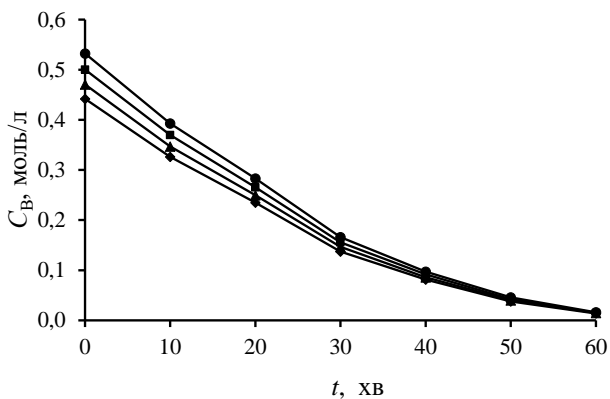
Розв'язання:

1) Переведемо значення концентрацій з ммоль/л у моль/л.

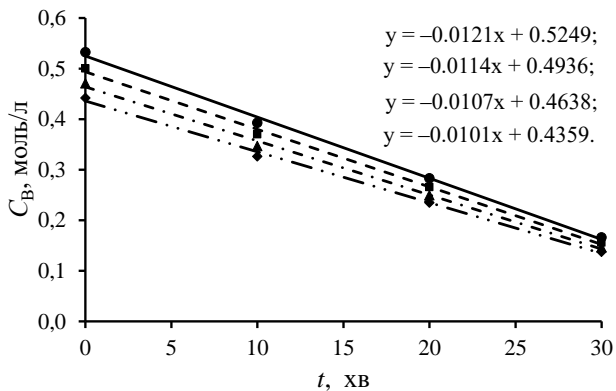
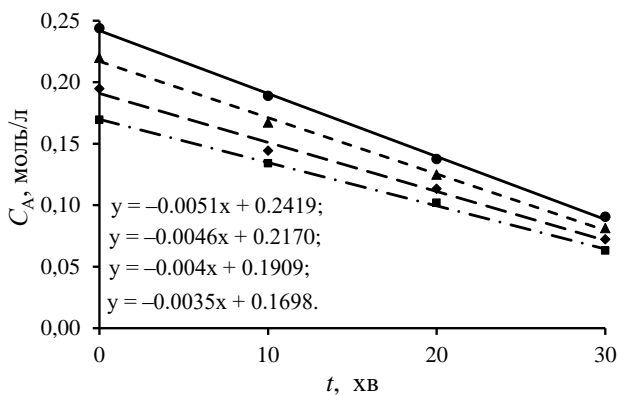
t , хв	0	10	20	30	40	50	60
C_A , моль/л	0.244	0.189	0.137	0.090	0.060	0.039	0.026
	0.220	0.167	0.125	0.081	0.055	0.035	0.025
	0.195	0.144	0.113	0.072	0.052	0.031	0.023
	0.169	0.134	0.102	0.063	0.048	0.027	0.022
C_B , моль/л	0.532	0.393	0.283	0.166	0.097	0.046	0.016
	0.500	0.370	0.266	0.156	0.092	0.042	0.015
	0.471	0.347	0.250	0.147	0.086	0.040	0.015
	0.442	0.326	0.235	0.137	0.081	0.038	0.014

2) Побудуємо кінетичні криві за допомогою програми MS Excel.





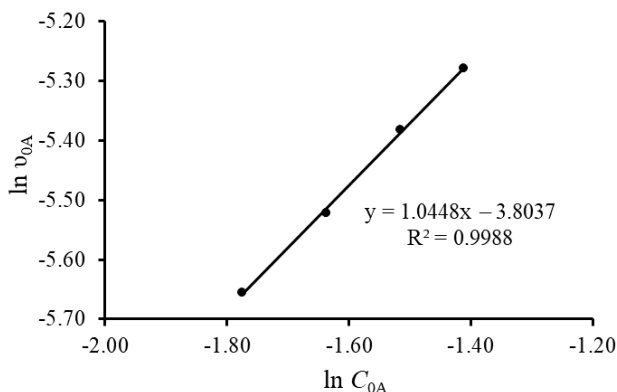
3) Визначимо початкові швидкості реакцій на початкових лінійних ділянках кінетичних кривих.



4) Розрахуємо значення натуральних логарифмів початкових швидкостей і початкових концентрацій:

$$\begin{aligned}
 \ln v_{0A1} &= \ln 0.0051 = -5.28; & \ln v_{0B1} &= \ln 0.0121 = -4.41; \\
 \ln v_{0A2} &= \ln 0.0046 = -5.38; & \ln v_{0B2} &= \ln 0.0114 = -4.47; \\
 \ln v_{0A3} &= \ln 0.0040 = -5.52; & \ln v_{0B3} &= \ln 0.0107 = -4.54; \\
 \ln v_{0A4} &= \ln 0.0035 = -5.65; & \ln v_{0B4} &= \ln 0.0101 = -4.60; \\
 \ln C_{0A1} &= \ln 0.244 = -1.41; & \ln C_{0B1} &= \ln 0.532 = -0.63; \\
 \ln C_{0A2} &= \ln 0.220 = -1.51; & \ln C_{0B2} &= \ln 0.500 = -0.69; \\
 \ln C_{0A3} &= \ln 0.195 = -1.64; & \ln C_{0B3} &= \ln 0.471 = -0.75; \\
 \ln C_{0A4} &= \ln 0.169 = -1.78. & \ln C_{0B4} &= \ln 0.442 = -0.82.
 \end{aligned}$$

5) Побудуємо залежність у координатах $\ln v_{0A} = f(\ln C_{0A})$ і визначимо частинний порядок реакції за речовиною A . Побудуємо залежність у координатах $\ln v_{0B} = f(\ln C_{0B})$ і визначимо частинний порядок реакції за речовиною B .



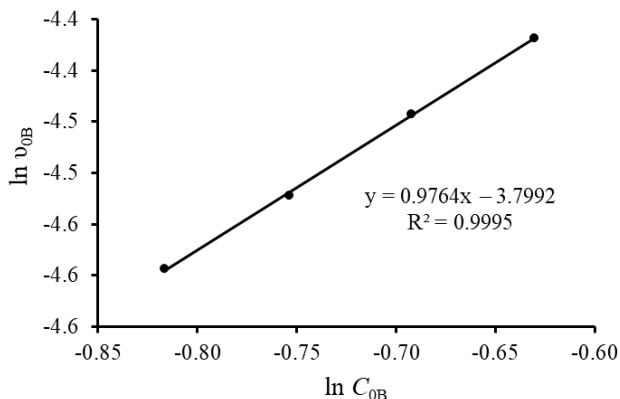
Частинний порядок за речовиною A дорівнює 1.04.

Частинний порядок за речовиною B дорівнює 0.98.

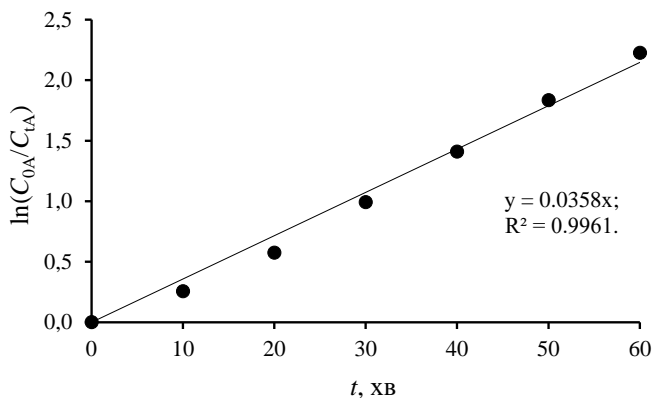
6) Визначимо загальний порядок реакції як суму частинних порядків:

$$n = n_A + n_B = 1.04 + 0.98 = 2.02 \approx 2.$$

Загальний порядок хімічної реакції дорівнює 2.



7) Визначимо величину константи швидкості реакції. Досліджувана реакція другого порядку перебігає в умовах реакції псевдопершого порядку, тому константу швидкості рахуємо за першим порядком. Через те, що константа швидкості не залежить від концентрації реагентів, розрахуємо її, використовуючи тільки одну кінетичну криву, а не всі. У такий спосіб визначаємо спостережувальну константу швидкості реакції.



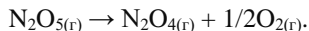
$$k' = k \cdot [B]_0 = 0.0358 \text{ хв}^{-1};$$

$$k = 0.0358/3 = 0.012 \text{ л/(моль хв)}.$$

Відповідь: реакція другого порядку, $k = 0.012 \text{ л/(моль хв)}$.

ЗАДАЧІ

1. Нітроген (V) оксид за 328.1 К розкладається за рівнянням:

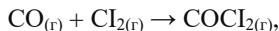


Залежність зміни тиску за сталого об'єму від часу описується такими кінетичними даними:

<i>t</i>, хв	3	4	5	6	7	8	9	10
Збільшення тиску · 10⁻³, Па	8.7	12.7	15.5	18.1	20.1	22.4	24.4	26.3

Визначте порядок реакції, константу швидкості і час напіврозпаду N₂O₅.

2. Під час взаємодії еквівалентних кількостей карбон (II) оксиду і хлору за сталого об'єму відповідно до рівняння:



були отримані такі кінетичні дані зменшення загального тиску у системі:

<i>t</i>, хв	0	5	10	15	21
<i>P</i> · 10⁻⁵, Па	0.965	0.900	0.829	0.779	0.735

Визначте порядок реакції і константу швидкості.

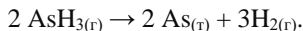
3. Визначте константу швидкості і порядок реакції:



якщо за температури 687.7 К загальний тиск системи за сталого об'єму змінюється так:

<i>t</i>, хв	0	4	7	9	12	18
<i>P</i> · 10⁻⁵, Па	155	163	168	172	178	188

4. За температури 538.2 К AsH_{3(r)} розкладається за реакцією:

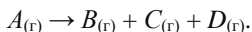


Кінетику досліджували шляхом вимірювання загального тиску газової суміші за сталого об'єму. Були отримані такі експериментальні дані:

<i>t</i>, год	0	5.5	6.5	8.0
<i>P</i> · 10⁻⁴, Па	9.751	10.742	10.905	11.351

Визначте порядок реакції і середню константу швидкості.

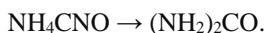
5. Реакція описується рівнянням:



Визначте порядок реакції за зміною тиску під час реакції і середнє значення константи швидкості за температури 298 К, якщо отримано такі експериментальні дані:

<i>t</i>, хв	0	6.5	13.0	19.9
<i>P</i> · 10⁻³, Па	41.6	54.5	63.7	74.2

6. Дослідили динаміку ізомеризації ціанату амонію у сечовину:

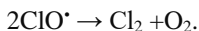


Ціанат амонію масою 22.9 г розчинили у 1.00 літрі води. Провели вимірювання вмісту сечовини у розчині і отримали такі експериментальні дані:

<i>t</i>, хв	0	20	50	65	150
<i>m</i>(сечов.), г	0	7	12.1	13.8	17.7

Визначте порядок реакції, розрахуйте константу швидкості і масу ціанату амонію через 300 хвилин після початку реакції.

7. Радикал ClO· швидко розпадається внаслідок реакції:

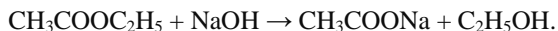


Були отримані такі кінетичні дані:

<i>t</i>·10³, с	0.58	0.81	1.28	2.05	2.71	3.85	5.43
[ClO·] · 10⁶, моль/л	9.87	8.07	6.43	5.28	4.48	3.7	3.21

Розрахуйте константу швидкості і визначте порядок реакції.

8. Реакція омилення етилацетату за 298 К описується рівнянням:

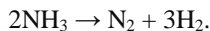


Були отримані такі кінетичні дані:

<i>t</i>, хв	3	5	7	10	15	25
<i>C</i>(ефіру), ммоль/л	14.80	12.68	11.00	9.28	7.26	5.08

Вихідні концентрації луку і ефіру однакові і дорівнюють 0.02 моль/л. Визначте порядок реакції і константу швидкості.

9. Реакція розкладання аміаку перебігає за температури 1129 К за рівнянням:

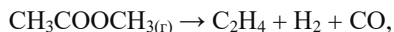


Швидкість реакції відслідковували за підвищенням загального тиску $\Delta P = P_1 - P_0$. З плином часу тиск у системі за сталого об'єму і температури підвищувався так:

t, c	100	200	400	600	800
$\Delta P \cdot 10^{-2}, \text{Па}$	14.66	29.33	59.70	89.60	117.21

Початковий тиск у системі дорівнював $266.6 \cdot 10^2$ Па. Визначте порядок реакції і середню константу швидкості.

10. Під час перебігання реакції:



загальний тиск газової суміші змінювався так:

$t, \text{хв}$	0	6.5	13.0	19.9
$P \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	4.149	5.439	6.505	7.491

Визначте порядок реакції, розрахуйте середнє значення константи швидкості за температури 298 К за сталого об'єму.

Для гомогенної реакції $A + B \rightarrow D + F$ наведено залежності концентрації речовини A від часу за початкової концентрації B 2 моль/л та залежності концентрації речовини B від часу за початкової концентрації A 4 моль/л. Визначте розрахунковим та графічним методами частинні та загальний порядок реакції, ефективну та істинну константи швидкості реакції.

1	$t, \text{хв}$	0	10	20	30	40	50	60
	$C_A, \text{ммоль/л}$	228	177	128	84	55	36	25
		205	156	117	76	52	33	23
		182	135	106	67	48	29	22
		159	125	95	59	45	26	20
	$C_B, \text{ммоль/л}$	492	363	261	153	90	42	15
		467	345	248	145	86	40	14
		374	276	198	116	68	32	11
		314	232	167	98	57	27	10

2	<i>t</i>, хв	0	10	20	30	40	50	60
	<i>C</i>_A, ммоль/л	245	185	129	78	44	22	9
		218	161	116	68	40	18	7
		191	137	103	58	36	14	5
		164	125	90	48	32	10	3
	<i>C</i>_B, ммоль/л	448	330	238	139	82	38	14
		407	301	216	127	75	35	12
		371	274	197	115	68	32	11
		337	249	179	105	62	29	10

3	<i>t</i>, хв	0	10	20	30	40	50	60
	<i>C</i>_A, ммоль/л	265	205	149	98	64	42	29
		238	181	136	88	60	38	27
		211	157	123	78	56	34	25
		184	145	110	68	52	30	23
	<i>C</i>_B, ммоль/л	537	396	285	167	98	46	16
		430	317	228	134	79	37	13
		344	254	182	107	63	29	10
		275	203	146	86	50	23	8

4	<i>t</i>, хв	0	10	20	30	40	50	60
	<i>C</i>_A, ммоль/л	286	221	161	106	69	45	31
		257	195	147	95	65	41	29
		228	170	133	84	60	37	27
		199	157	119	73	56	32	25
	<i>C</i>_B, ммоль/л	484	357	257	150	88	41	15
		435	321	231	135	80	37	13
		392	289	208	122	72	33	12
		352	260	187	110	64	30	11

5	<i>t</i>, хв	0	10	20	30	40	50	60
	<i>C</i>_A, ммоль/л	143	111	80	53	35	23	16
		129	98	73	48	32	21	15
		114	85	66	42	30	18	14
		99	78	59	37	28	16	12
	<i>C</i>_B, ммоль/л	435	321	231	135	80	37	13
		392	289	208	122	72	33	12
		352	260	187	110	64	30	11
		317	234	168	99	58	27	10

6	<i>t</i>, хв	0	10	20	30	40	50	60
	<i>C</i>_A, ммоль/л	215	166	121	79	52	34	23
		193	147	110	71	49	31	22
		171	127	100	63	45	28	20
		149	117	89	55	42	24	19
	<i>C</i>_B, ммоль/л	470	347	249	146	86	40	14
		352	260	187	110	64	30	11
		264	195	140	82	48	23	8
		198	146	105	62	36	17	6

7	$t, \text{хв}$	0	10	20	30	40	50	60
	$C_A, \text{ммоль/л}$	188	145	106	69	45	30	21
		169	128	96	62	43	27	19
		150	111	87	55	40	24	18
		130	103	78	48	37	21	16
	$C_B, \text{ммоль/л}$	423	312	224	132	77	36	13
		381	281	202	118	70	32	12
		343	253	182	107	63	29	10
		308	228	164	96	56	26	9

8	$t, \text{хв}$	0	10	20	30	40	50	60
	$C_A, \text{ммоль/л}$	159	123	89	59	38	25	17
		143	109	82	53	36	23	16
		127	94	74	47	34	20	15
		110	87	66	41	31	18	14
	$C_B, \text{ммоль/л}$	550	406	292	171	101	47	17
		440	325	233	137	80	38	13
		352	260	187	109	64	30	11
		282	208	149	88	52	24	9

9	$t, \text{хв}$	0	10	20	30	40	50	60
	$C_A, \text{ммоль/л}$	239	185	134	88	58	38	26
		214	163	122	79	54	34	24
		190	141	111	70	50	31	23
		166	131	99	61	47	27	21
	$C_B, \text{ммоль/л}$	495	365	263	154	91	42	15
		445	329	236	139	81	38	14
		401	296	213	125	73	34	12
		361	266	191	112	66	31	11

10	$t, \text{хв}$	0	10	20	30	40	50	60
	$C_A, \text{ммоль/л}$	213	165	120	79	52	34	23
		192	146	109	71	48	31	22
		170	126	99	63	45	27	20
		148	117	89	55	42	24	19
	$C_B, \text{ммоль/л}$	465	343	247	145	85	40	14
		437	323	232	136	80	37	13
		411	303	218	128	75	35	13
		386	285	205	120	71	33	12

3. ЕЛЕМЕНТАРНІ РЕАКЦІЇ

3.1. Реакції нульового порядку

Для реакцій нульового порядку кінетичне рівняння має такий вигляд:

$$v = k. \quad (3.1)$$

Швидкість реакції нульового порядку не змінюється в часі і не залежить від концентрацій реагуючих речовин. Це характерно для процесів, швидкість яких менша від швидкості доставки реагуючих речовин до місця проведення реакції. Часто це відбувається в гетерогенних реакціях, що перебігають на поверхні поділу фаз.

За нульовим порядком перебігають такі реакції, швидкість яких лімітується подачею енергії, необхідної для активації реагуючих молекул (наприклад, фотохімічні реакції, де визначальним фактором є кількість поглиненого світла, а не концентрація речовини). За нульовим порядком перебігають каталітичні реакції, де швидкість визначається концентрацією каталізатора (ферменту) і не залежить від концентрації реагуючих речовин.

Для необоротної реакції нульового порядку ($n = 0$) типу $A \rightarrow B$ кінетичне рівняння в диференціальній формі має вигляд:

$$-\frac{dC(A)}{dt} = kC_0(A) = k, \quad (3.2)$$

де k – константа швидкості необоротної реакції нульового порядку.

$C(A)$ і $C_0(A)$ – концентрація реагенту A у момент часу t і початкова концентрація відповідно.

Інтегральні форми кінетичного рівняння для необоротної реакції нульового порядку мають вигляд:

$$C(A) = C_0(A) - kt; \quad (3.3)$$

$$k = \frac{1}{t}(C_0(A) - C(A)). \quad (3.4)$$

Важливою кінетичною характеристикою хімічної реакції є час (період) напівперетворення ($t_{1/2}$) – це час, протягом якого концентрація вихідної речовини зменшується удвічі: якщо $t = t_{1/2}$, то $C(A) = C_0(A)/2$. Рівняння для розрахунку часу напівперетворення ($t_{1/2}$) для необоротної реакції нульового порядку має вигляд:

$$t_{1/2} = \frac{C_0(A)}{2k}. \quad (3.5)$$

3.2. Реакції першого порядку

До реакцій першого порядку належать елементарні мономолекулярні реакції, наприклад, ізомеризація, термічний або фотохімічний розклад, розклад складних молекул у газовій фазі. Деякі реакції, як-от гідроліз у розчині (гідроліз сахарози з утворенням глюкози і фруктози, гідроліз етилацетату) також можуть розглядатись як реакції першого порядку через наявність води у великому надлишку, порівняно з концентрацією реагенту, і зміна її концентрації не буде впливати на швидкість перетворення речовини. У цьому випадку швидкість залежить тільки від концентрації реагенту.

У рівнянні реакції в загальному вигляді речовина A перетворюється на продукт P (це не є обов'язковим у випадку, коли концентрації інших реагентів залишаються постійними, тобто умови реакції псевдопершого порядку).



За законом діючих мас швидкість реакції прямо пропорційна концентрації:

$$v = k[A]. \quad (3.6)$$

Вираз для істинної швидкості реакції за реагентом має вигляд:

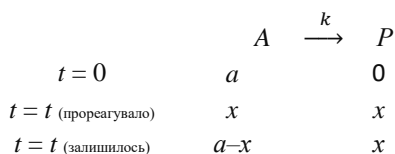
$$v = -\frac{d[A]}{dt}. \quad (3.7)$$

Знак «мінус» у формулі ставлять для того, щоб швидкість мала позитивне значення, тому що слідкуємо за витрачанням реагенту A . Зміна концентрації речовини A – величина негативна через те, що її концентрація зменшується під час перебігу реакції.

Прирівнюємо праві частини рівнянь (3.6) і (3.7) і отримуємо вираз (3.8):

$$-\frac{dC(A)}{dt} = k \cdot C(A). \quad (3.8)$$

Концентрація речовини A виражається найчастіше у моль/л. Припустимо, що у початковий момент часу ($t = 0$) концентрація реагенту A дорівнює (a), а у момент часу t вона зменшується до ($a-x$), де x виражає зміну концентрації.



Перепишемо рівняння (3.8) у вигляді:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x). \quad (3.9)$$

У рівнянні (3.9) $\frac{dx}{dt}$ – позитивна величина, тому що x – це зміна концентрації реагенту і продукту.

Розділяємо змінні:

$$\frac{dx}{a - x} = k \cdot dt. \quad (3.10)$$

Інтегруємо обидві частини рівняння (3.10) у межах від 0 до t та від 0 до x , вносимо сталу k за знак інтегралу:

$$\int_0^x \frac{dx}{a - x} = k \int_0^t dt. \quad (3.11)$$

Для інтегрування використовуємо формулу: $\int \frac{dx}{ax+b} = \frac{1}{a} \ln|ax + b|$.

Після інтегрування рівняння (3.11) отримуємо:

$$\begin{aligned} -\ln(a - x) \Big|_0^x &= kt \Big|_0^t; \\ -\ln(a - x) + \ln a &= k(t - 0); \\ \ln a - \ln(a - x) &= kt. \end{aligned} \quad (3.12)$$

З рівняння (3.12), використовуючи формулу $\ln a - \ln b = \ln \frac{a}{b}$, отримуємо вираз, з якого можна визначити значення константи k за рівнянням (3.14):

$$\ln \frac{a}{a - x} = kt, \quad (3.13)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}. \quad (3.14)$$

Отримане рівняння можна переписати у формі:

$$\ln(a - x) = -kt + \ln a.$$

Позначивши $a = C_0(A)$, $(a - x) = C(A)$ отримаємо:

$$\ln C(A) = -kt + \ln C_0(A). \quad (3.15)$$

Перепишемо рівняння (3.15) у вигляді:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0(A)}{C(A)}. \quad (3.16)$$

Запишемо отримане рівняння у інтегральній формі:

$$C(A) = e^{-kt} \cdot C_0(A). \quad (3.17)$$

Користуючись виразом (3.15), можна перевірити, чи дійсно досліджувана реакція перебігає за першим порядком. Для цього дослідним шляхом визначають зменшення концентрації в різні моменти часу t .

$$t = 0, t_1, t_2, t_3, \dots$$

$$x = 0, x_1, x_2, x_3, \dots$$

За рівнянням (3.16) розраховують константи k_1, k_2, k_3, \dots для відповідних t та x . Якщо у межах похибки експерименту отримуємо однакові значення k , то можна вважати досліджувану реакцію реакцією першого порядку та константу k – константою першого порядку. Якщо ж не зберігається сталість константи k , слід зробити інші припущення про порядок реакції.

Переписавши рівняння (3.15) у вигляді $\ln [A] = -kt + \ln[A]_0$, побудуємо графік у координатах $\ln [A]$ від часу t . Ця залежність є лінійною з тангенсом кута нахилу, що дорівнює k (знак « $-$ » вказує на зменшення концентрації реагенту A). Це означає, що для різних початкових концентрацій реагенту A отримуємо паралельні прямі у напівлогарифмічних координатах (рис. 3.1). Одиницею вимірювання швидкості реакції першого порядку є $(\text{час})^{-1}$, що зазвичай виражається у с^{-1} або хв^{-1} .

Визначимо концентрації реагенту A під час хімічного процесу у момент часу t_1 і t_2 . Припустимо, що вони дорівнюють $C_1(A)$ та $C_2(A)$ відповідно. Запишемо два рівняння і віднімемо від першого друге.

$$\ln C_1(A) = -kt_1 + \ln C_0(A);$$

$$\ln C_2(A) = -kt_2 + \ln C_0(A);$$

$$\ln C_1(A) - \ln C_2(A) = -kt_1 + kt_2 + \ln C_0(A) - \ln C_0(A);$$

$$\ln C_1(A) - \ln C_2(A) = k(t_2 - t_1). \quad (3.18)$$

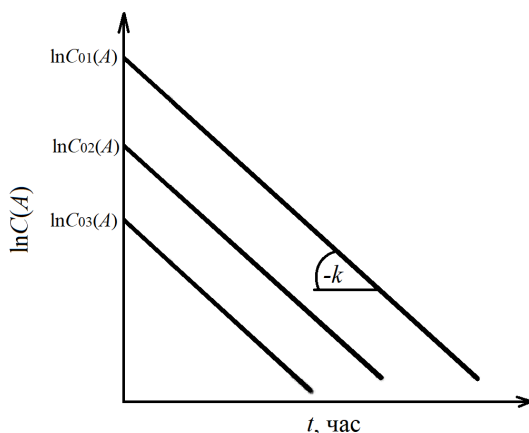


Рисунок 3.1 – Залежність $\ln C(A)$ від часу t

Пам'ятаючи про те, що $\ln C_1(A) - \ln C_2(A) = \ln \frac{C_1(A)}{C_2(A)}$, з рівняння (3.18) отримуємо:

$$\ln \frac{C_1(A)}{C_2(A)} = -k \cdot \Delta t. \quad (3.19)$$

З рівняння (3.19) отримуємо вираз для константи швидкості першого порядку:

$$\frac{\ln \frac{C_1(A)}{C_2(A)}}{\Delta t} = -k. \quad (3.20)$$

Для визначення константи першого порядку необов'язково знати початкову концентрацію реагенту, тому що ця величина не використовується у формулі (3.20).

Замінюємо концентрацію $C(A)$ на пропорційну їй величину, наприклад, $n \cdot C(A)$. Використовуючи рівняння (3.20), запишемо рівняння швидкості першого порядку (3.21):

$$-\frac{d(nC(A))}{dt} = k \cdot nC(A). \quad (3.21)$$

Через те, що коефіцієнт пропорційності n є сталою величиною, його можна винести за знак диференціалу і скоротити. Внаслідок цього отримуємо рівняння (3.2).

$$\frac{n \cdot dC(A)}{dt} = -n \cdot kC(A);$$

$$\frac{dC(A)}{dt} = -kC(A).$$

Це свідчить про те, що кінетична крива першого (псевдопершого) порядку інваріантна за лінійного перетворення концентрації, і замість неї можна використовувати будь-яку іншу пропорційну їй величину: оптичну густину (абсорбцію) розчину, електропровідність, об'єм титранту.

Кінетичні криві, які отримані для однієї хімічної реакції першого (псевдопершого) порядку, але за різних початкових концентрацій реагенту ($C_{01}(A)$, $C_{02}(A)$, $C_{03}(A)$, ...) можуть бути суміщені з будь-якою довільно вибраною стандартною кінетичною кривою $C_{0n}(A)$ шляхом простих математичних операцій. Наприклад, шляхом ділення на 2 значень на осі ординат (концентрацій) у випадку, коли вихідна концентрація вдвічі вища, ніж для стандартної кривої (рис. 3.2). Також можна помножити концентрації, що відкладені на осі ординат (y) довільно вибраної кривої ($C_1(A)$) на відношення ($C_{0n}(A)/C_{01}(A)$), щоб отримати стандартну кінетичну криву $C_{0n}(A)$.

Ця властивість кінетичних кривих для реакції першого порядку називається **інваріантом першого роду**.

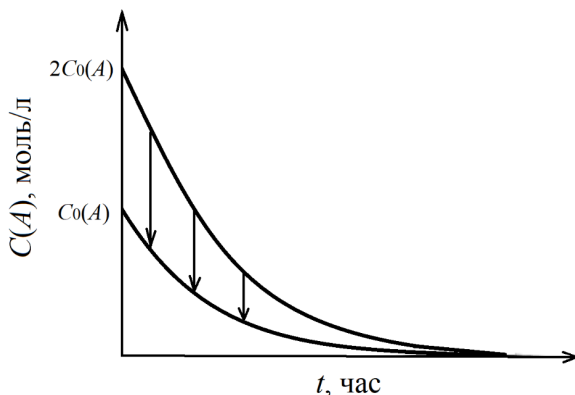


Рисунок 3.2 – Ілюстрація лінійного перетворення концентрації (стрілки вказують на зміну масштабу концентрації та зсув кінетичної кривої)

Дотичні до початкових концентрацій кінетичних кривих (продовження початкових лінійних ділянок цих кривих) для різних концентрацій перетинаються з віссю абсцис (t) у одній точці (рис. 3.3).

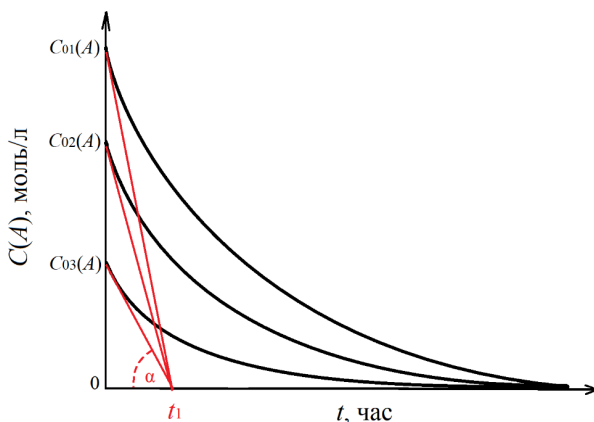


Рисунок 3.3 – Дотичні до кривих залежності концентрації реагенту A від часу t першого порядку у точках, що відповідають початковим концентраціям

Початкова швидкість реакції (v_0) визначається як тангенс кута нахилу відповідної прямої. Розглянемо прямокутний трикутник $0 C_{01}(A) t_1$, де $\operatorname{tg} \alpha$ дорівнює відношенню протилежного катета $0 C_{01}(A)$ до прилеглого катета $0 t_1$, тобто початкова швидкість дорівнює:

$$v_0 = \frac{C_{01}(A)}{t_1}. \quad (3.22)$$

Також початкову швидкість можна визначити за рівнянням (3.23):

$$v_0 = k \cdot C_{01}(A). \quad (3.23)$$

Прирівнявши праві сторони рівнянь (3.22) і (3.23), отримуємо:

$$\frac{C_{01}(A)}{t_1} = k \cdot C_{01}(A). \quad (3.24)$$

Концентрація у формулі скорочується і отримуємо рівняння (3.25):

$$k = \frac{1}{t_1}. \quad (3.25)$$

Зі співвідношення (3.25) випливає, що константа швидкості першого порядку дорівнює середньому часу життя молекули реагенту A . Цей час ще називають *характеристичним часом реакції*. Як видно, час життя молекули не залежить від концентрації реагенту.

Визначення часу напівперетворення (напіврозпаду) реагенту *A*

У реакціях 1-го порядку однаковим проміжкам часу відповідають однакові кількості речовини, що прореагувала. Найчастіше розглядають періоди напіврозпаду, тобто час, необхідний для перетворення половини наявної кількості речовини.

Час напіврозпаду – це час, за який прореагує половина початкової концентрації речовини.

Якщо початкова концентрація реагенту *A* дорівнює $C_0(A)$, то на момент часу, коли прореагує 50 % ($t_{1/2}$), залишиться $1/2C_0(A)$. Підставимо у рівняння швидкості і отримаємо вираз (3.26) для константи швидкості першого порядку:

$$k = \frac{1}{t_{\frac{1}{2}}} \cdot \ln \frac{C_0(A)}{\frac{1}{2}C_0(A)}. \quad (3.26)$$

Скорочуємо концентрації у чисельнику і знаменнику та отримуємо з рівняння (3.26) вираз (3.27):

$$k = \frac{1}{t_{\frac{1}{2}}} \cdot \ln \frac{1}{\frac{1}{2}};$$
$$k = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}. \quad (3.27)$$

Це вказує на те, що для реакцій першого порядку період напівперетворення не залежить від початкової концентрації вихідної речовини, а константа швидкості обернено пропорційна періоду напіврозпаду, що ілюструє рисунок 3.4.

Розглянемо, як змінюється у часі концентрація продукту *P* у реакції першого порядку:

$$[A] = C_0(A) - [P];$$
$$\frac{d[P]}{dt} = k[A] = k \cdot (C_0(A) - [P]).$$

Розділяємо змінні та інтегруємо:

$$\frac{d[P]}{C_0(A) - [P]} = k \cdot dt;$$
$$\int_0^{[P]} \frac{d[P]}{C_0(A) - [P]} = k \int_0^t dt;$$

$$\begin{aligned}
 -\ln(C_0(A) - [P]) \Big|_0^{[P]} &= k \cdot t \Big|_0^t; \\
 \ln(C_0(A) - [P]) - \ln C_0(A) &= -k(t - 0); \\
 \ln \frac{C_0(A) - [P]}{C_0(A)} &= -k \cdot t; \\
 \frac{C_0(A) - [P]}{C_0(A)} &= e^{-k \cdot t}; \\
 C_0(A) - [P] &= C_0(A) \cdot e^{-k \cdot t}; \\
 -[P] &= C_0(A) \cdot e^{-k \cdot t} - C_0(A); \\
 [P] &= C_0(A) - C_0(A) \cdot e^{-k \cdot t}; \\
 [P] &= C_0(A)(1 - e^{-k \cdot t}).
 \end{aligned}$$

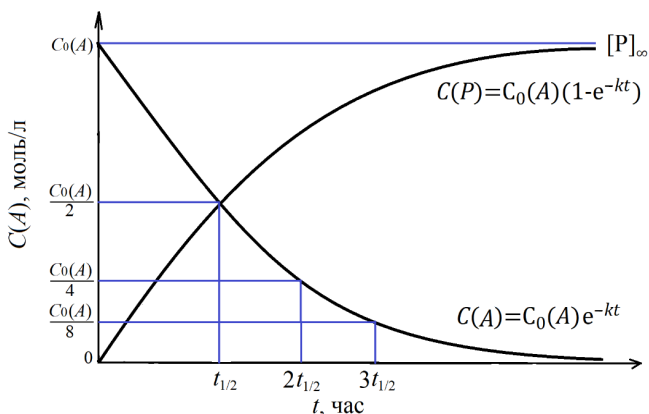


Рисунок 3.4 – Зміна у часі концентрацій реагенту A та продукту P у реакції першого порядку

Для реакцій першого порядку характерні такі властивості:

1. Для оцінки величини константи швидкості першого порядку можна використовувати замість концентрації будь-яку іншу пропорційну їй величину. Логарифм такої величини також змінюється лінійно в часі, і тангенс кута нахилу прямої відповідає k (якщо під час дослідження слідкуємо за накопиченням продукту) або $-k$ (якщо спостерігаємо за витрачанням реагенту).

2. Оскільки концентрації входять у рівняння у вигляді співвідношення (3.20), неважливо у яких одиницях вона виражаються: значення k від цього не змінюється. Це видно і з розмірності константи першого порядку (час^{-1}) – концентрація в неї не входить.

3. Відносні швидкості реакції не залежать від концентрації. Вони виражаються через час досягнення концентрації реагенту, що відповідає частині початкової концентрації, тобто через час відносного перетворення. Період напіврозпаду $t_{1/2}$ – це час, за який концентрація реагенту знижується удвічі.

4. Кінетичні криві, отримані для різних початкових концентрацій можна сумістити з довільно вибраною кінетичною кривою.

5. Час життя молекули реагенту для реакцій першого порядку обернено пропорційний константі швидкості.

3.3. Реакції другого порядку

Реакції другого порядку є найбільш загальним випадком усіх вивчених реакцій. Кількома типовими прикладами можуть слугувати газо-фазне утворення йодистого водню ($H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$); реакції вільних радикалів з молекулами (наприклад, $H^\bullet + Br_2 \rightarrow HBr + Br^\bullet$) відомий синтез сечовини з іонами (NH_4^+ і CNO^-) гідроліз органічних ефірів у наведених середовищах і реакція теоретичних алкіл-амінів з алкіл-галогенами з утворенням четвертинних амонієвих солей ($R_3N + RX \rightarrow RR_3N^+ + X$).

Тип 1: $2A \xrightarrow{k} P$

	A	+	A	\xrightarrow{k}	P
$t = 0$	a		a		0
$t = t$ (прореагувало)	x		x		x
$t = t$ (залишилось)	$a-x$		$a-x$		x

Для визначення швидкості реакції у момент часу t використовуємо закон діючих мас, записаний у вигляді рівняння (3.2), з тою різницею, що у цьому випадку реагують 2 однакові частинки A . Множник 2 перед константою швидкості з'являється через те, що в одному елементарному акті витрачається одразу 2 молекули реагенту A .

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= 2k(a-x)(a-x); \\ \frac{dx}{dt} &= 2k(a-x)^2. \end{aligned} \tag{3.27}$$

Розділяємо змінні у рівнянні (3.27) і отримуємо:

$$\frac{dx}{(a-x)} = 2k \cdot dt.$$

Інтегруємо обидві частини рівняння у межах від 0 до t та від 0 до x , виводимо сталу $2k$ за знак інтегралу:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = 2k \int_0^t dt. \quad (3.28)$$

Для інтегрування використовуємо формулу:

$$\int \frac{dx}{(ax+b)^n} = \frac{1}{a} \frac{(ax+b)^{n+1}}{n+1}.$$

Отримуємо після інтегрування виразу (3.28):

$$\begin{aligned} \frac{1}{a-x} \Big|_0^x &= 2kt \Big|_0^t; \\ \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} &= 2k(t-0); \\ \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} &= 2kt. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Отримане рівняння (3.29) можна переписати у формі:

$$\frac{1}{a-x} = 2kt + \frac{1}{a}.$$

Позначивши $a = C_0(A)$, $(a-x) = C(A)$ отримуємо:

$$\frac{1}{C(A)} = 2kt + \frac{1}{C_0(A)}. \quad (3.30)$$

Використовуючи рівняння (3.30), побудуємо графік залежності $1/C(A)$ від часу t . Отримуємо набір паралельних прямих з тангенсом кута нахилу $2k$.

Одиницями вимірювання константи швидкості другого порядку є л/(моль час). Константу швидкості можна обчислити, підставляючи експериментальні значення $C(A)$ за різних значень часу t у рівняння (3.31):

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C(A)} - \frac{1}{C_0(A)} \right). \quad (3.31)$$

Період напівперетворення для реагенту A отримують після підстановки $C_0(A)/2$ замість $C(A)$ в рівняння (3.31):

$$t_{1/2} = \frac{1}{2kC_0(A)}. \quad (3.32)$$

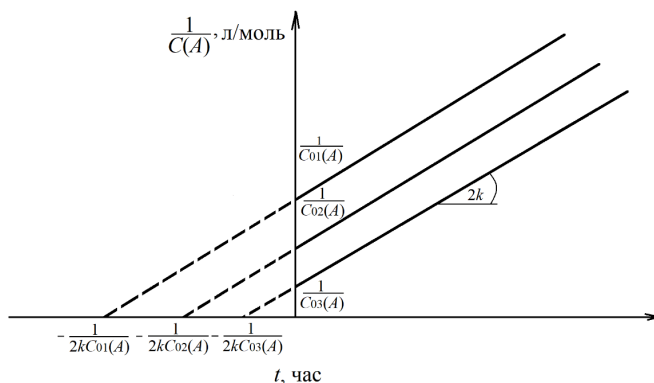


Рисунок 3.5 – Графік реакції другого порядку

Точками перетину з віссю абсцис на рисунку 3.5 є величини періодів напіврозпаду, що відносяться до відповідних початкових концентрацій. Отже, на відміну від кінетики першого порядку, період напівперетворення у реакції другого порядку змінюється залежно від концентрації, як показано на рисунку 3.6.

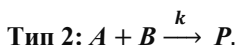
Перевірити властивості інваріантності можливо шляхом помноження концентрації реагенту A на число n .

$$\frac{d(nC(A))}{dt} = -2k(nC(A))^2. \quad (3.33)$$

Бачимо, що диференціальне рівняння реакції другого порядку не залишається незмінним, якщо диференціал dt також не ділити на те ж саме значення n :

$$\frac{d(nC(A))}{dt/n} = -2kn^2(C(A))^2. \quad (3.34)$$

Тепер n у рівнянні (3.34) можна скоротити і повернутися до вихідного рівняння (3.33). Практичним наслідком цього є те, що криві для різних початкових концентрацій $C_{0i}(A)$ можна поєднати з довільно обраною стандартною кривою, що відповідає $C_{0s}(A)$, шляхом помноження ординат цих кривих на відношення $C_{0s}(A)/C_{0i}(A)$, а відповідних абсцис на зворотне відношення $C_{0i}(A)/C_{0s}(A)$. Тобто стандартну криву отримуємо з ряду експериментальних даних під час лінійного зменшення і збільшення масштабів осі координат відповідно відносно початкових концентрацій. Таку властивість називають *інваріантом другого роду*.



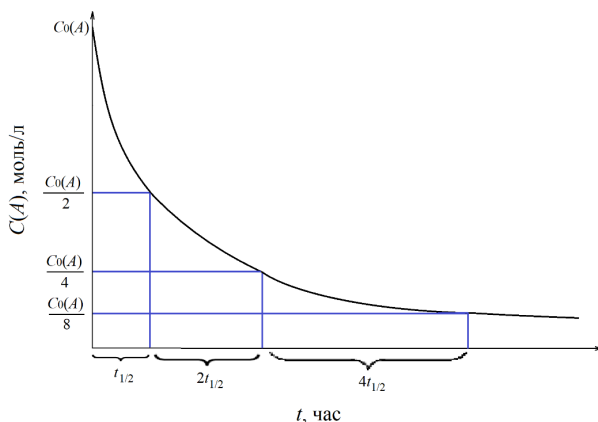


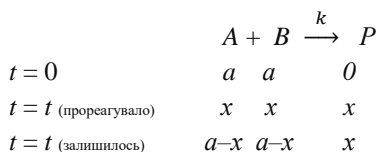
Рисунок 3.6 – Залежність періоду напівперетворення від концентрації для реакції другого порядку (тип 1)

Реакцію, у якій бере участь не один реагент, а дві вихідні речовини, наприклад, A і B , корисно розглянути в різних умовах.

А. Стехіометричні початкові концентрації: $C_0(A) = C_0(B)$

Цей випадок математично зводиться до типу 1, але тоді замість $2k$ в попередніх рівняннях у нашому випадку з'являється константа k . Тому нахил графіка залежності $1/C(A)$ або $1/C(B)$ від t безпосередньо дає константу швидкості другого порядку:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt.$$



Тоді швидкість у момент часу t дорівнює:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k(a-x)(a-x); \\ \frac{dx}{dt} &= k(a-x)^2. \end{aligned} \tag{3.34}$$

Розділяємо змінні у рівнянні (3.34) і отримуємо:

$$\frac{dx}{(a-x)} = 2k \cdot dt. \quad (3.35)$$

Інтегруємо обидві частини рівняння у межах від 0 до t та від 0 до x , виносимо сталу k за знак інтегралу:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = k \int_0^t dt. \quad (3.36)$$

Для інтегрування використовуємо формулу:

$$\int \frac{dx}{(ax+b)^n} = \frac{1}{a} \frac{(ax+b)^{n+1}}{n+1}.$$

Після інтегрування рівняння (3.36) отримуємо:

$$\begin{aligned} \frac{1}{a-x} \Big|_0^x &= kt \Big|_0^t; \\ \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} &= k(t-0); \\ \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} &= kt. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Отримане рівняння можна переписати у формі:

$$\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a}. \quad (3.38)$$

Позначивши $a = C_0(A)$, $(a-x) = C(A)$, отримуємо:

$$\frac{1}{C(A)} = kt + \frac{1}{C_0(A)}. \quad (3.39)$$

Отримуємо набір паралельних прямих із тангенсом кута нахилу, що дорівнює k (рис. 3.7). Константу швидкості можна обчислити, підставляючи експериментальні значення $C(A)$ за різних значень часу t в перетворене рівняння (3.39):

$$\begin{aligned} \frac{1}{C(A)} &= kt + \frac{1}{C_0(A)}; \\ k &= \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C(A)} - \frac{1}{C_0(A)} \right). \end{aligned} \quad (3.40)$$

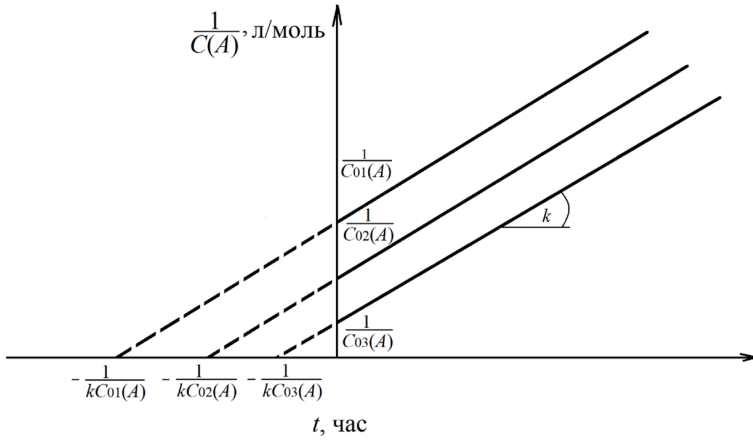
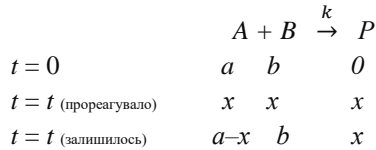


Рисунок 3.7 – Графік реакції другого порядку (тип 2)

Б. Один з реагентів береться у великому надлишку, так що його концентрація залишається майже незмінною під час реакції. Припустимо, що концентрація реагенту B набагато більша за концентрацію A ($C_0(B) \gg C_0(A)$), і зміною концентрації реагенту B під час реакції можна знехтувати:



Тоді швидкість у момент часу t дорівнює:

$$\frac{dx}{dt} = kb(a - x). \quad (3.41)$$

Позначимо добуток константи швидкості реакції на концентрацію реагенту B як **спостережувану константу швидкості реакції (k')**:

$$k' = k \cdot b. \quad (3.42)$$

Підставимо вираз (3.42) у рівняння (3.41):

$$\frac{dx}{dt} = k'(a - x). \quad (3.43)$$

Інтегруємо обидві частини рівняння у межах від 0 до t та від 0 до x , вносимо сталу k' за знак інтегралу:

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = k' \int_0^t dt. \quad (3.44)$$

Для інтегрування використовуємо формулу:

$$\int \frac{dx}{ax+b} = \frac{1}{a} \ln|ax+b|.$$

Після інтегрування рівняння (3.44) отримуємо:

$$\begin{aligned} -\ln(a-x) \Big|_0^x &= k't \Big|_0^t; \\ -\ln(a-x) + \ln a &= k'(t-0); \\ \ln a - \ln(a-x) &= k't. \end{aligned}$$

Використовуючи формулу:

$$\ln a - \ln b = \ln \frac{a}{b},$$

отримуємо такий вираз:

$$\begin{aligned} \ln \frac{a}{a-x} &= k't. \\ k' &= \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (\text{час}^{-1}); \end{aligned} \quad (3.45)$$

$$k = \frac{k'}{b} \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{ЧАС}} \right). \quad (3.46)$$

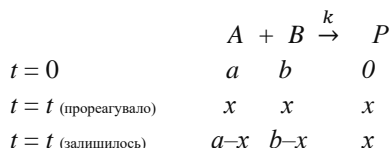
Рівняння для визначення k' є рівнянням швидкості першого порядку. Тому кажуть, що реакція відбувається в умовах псевдопершого порядку (відносно реагенту A). Тоді для отримання величини k' застосовані всі методи кінетики реакції першого порядку. Оскільки константа швидкості першого порядку не залежить від концентрації, зміна концентрації A , взятого в нестачі, не можуть впливати на величину константи k' . Спостережувана константа швидкості k' лінійно зростає зі збільшенням $C_0(B)$. З цього виразу і визначають k . Для отримання чіткого підтвердження в разі простої реакції другого порядку необхідно, щоб зворотне співвідношення концентрацій $C_0(A) \gg C_0(B)$ давало ті ж самі константи швидкості псевдопершого порядку. Отже, щоб упевнитися в тому, що реакція є простою реакцією другого порядку, має бути виконано не менше чотирьох серій експериментів за допомогою методу псевдопершого порядку.

В. Третій метод придатний для випадку, коли $C_0(A) \neq C_0(B)$, тобто коли початкові концентрації реагентів і не однакові, і не відповідають умовам псевдопершого порядку. За співвідношення концентрацій $C_0(A) \neq C_0(B)$ отримуємо рівняння:

$$\frac{1}{C_0(B) - C_0(A)} \ln \frac{C_0(A) \cdot C(B)}{C_0(B) \cdot C(A)} = kt.$$

Графік залежності лівої частини рівняння від часу t є прямою з нахилом k . Рівняння не застосовується у тих випадках, коли початкові концентрації рівні.

Введемо змінну x , яка дорівнює убитку концентрацій вихідних речовин і збільшенню концентрацій продуктів: $C(A) = a - x$, $C(B) = b - x$, $C(P) = x$. Під час розв'язування диференціальних рівнянь хімічної кінетики, що описують реакції 2-го порядку, дуже зручно використовувати змінну x , оскільки вона дає змогу відразу врахувати співвідношення між змінами концентрацій, що впливають із стехіометрії реакції. Під час використання змінної x диференціальні рівняння для концентрацій усіх учасників реакції набувають вигляду:



Тоді швидкість у момент часу t дорівнює:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x). \quad (3.47)$$

Розділяємо змінні у рівняння (3.47) і отримуємо:

$$\frac{dx}{(a - x)(b - x)} = k \cdot dt. \quad (3.48)$$

Інтегруємо рівняння (3.48):

$$\int \frac{dx}{(a - x)(b - x)} = k \int dt. \quad (3.49)$$

Для того, щоб розв'язати інтеграл у лівій частині рівняння (3.49), необхідно розкласти вираз на прості множники. Це робиться методом невизначених коефіцієнтів. Перепишемо підінтегральний вираз у вигляді:

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{M}{a-x} + \frac{N}{b-x}. \quad (3.50)$$

Коефіцієнти M і N потрібно визначити. Приведемо праву частину виразу (3.50) до спільного знаменника:

$$\frac{M}{a-x} + \frac{N}{b-x} = \frac{Mb - Mx + Na - Nx}{(a-x)(b-x)}. \quad (3.51)$$

Для того, щоб рівність виконувалася, потрібно, щоб чисельник дробу (3.51) дорівнював 1:

$$Mb - Mx + Na - Nx = 1.$$

Ця рівність буде виконуватися за умов, якщо:

$$Mb + Na = 1,$$

коефіцієнти при x дорівнюватимуть 0:

$$-M - N = 0.$$

Розв'язуючи систему алгебраїчних рівнянь, знаходимо:

$$\begin{cases} Mb + Na = 1; \\ -M - N = 0. \end{cases}$$

$$\begin{cases} Mb + Na = 1; \\ -M = N. \end{cases}$$

$$Mb - Ma = 1;$$

$$M(b - a) = 1;$$

$$M = \frac{1}{b - a};$$

$$N = -\frac{1}{b - a}.$$

Підставляємо вирази для M і N у рівняння (3.50) і отримуємо:

$$\begin{aligned} \frac{1}{(a-x)(b-x)} &= \frac{1}{b-a} \cdot \frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-a} \cdot \frac{1}{b-x}; \\ \frac{1}{(a-x)} &= \frac{1}{b-a} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right). \end{aligned}$$

Внаслідок цього вираз (3.48) матиме вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{1}{b-a} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right) dx &= kdt; \\ \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right) dx &= (b-a)kdt; \\ \frac{dx}{a-x} - \frac{dx}{b-x} &= (b-a)kdt. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Інтегруємо обидві частини рівняння у межах від 0 до t та від 0 до x , виносимо сталу $(b-a) \cdot k$ за знак інтегралу:

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} - \int_0^x \frac{dx}{b-x} = (b-a)k \int_0^t dt. \quad (3.53)$$

Для інтегрування виразу (3.53) використовуємо формулу:

$$\int \frac{dx}{ax+b} = \frac{1}{a} \ln|ax+b|.$$

Після інтегрування рівняння (3.53) отримуємо:

$$\begin{aligned} -\ln(a-x)|_0^x + \ln(b-x)|_0^x &= (b-a)kt|_0^t; \\ -\ln(a-x) + \ln a + \ln(b-x) - \ln b &= (b-a)kt. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Використовуючи формули:

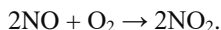
$$\begin{aligned} \ln a - \ln b &= \ln \frac{a}{b}; \\ \ln a + \ln b &= \ln(a \cdot b), \end{aligned}$$

з рівняння (3.54) отримуємо вираз для визначення константи швидкості реакції (3.55):

$$\begin{aligned} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} &= (b-a)kt; \\ \frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} &= kt; \\ k &= \frac{1}{t} \frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}. \end{aligned} \quad (3.55)$$

3.4. Реакції третього порядку

За третім порядком перебігає, наприклад, реакція окислення оксиду нітрогену до діоксиду:



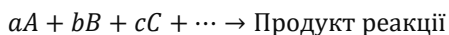
Для реакцій третього порядку швидкість визначається за рівнянням (3.56):

$$v = k_3 C_A C_B C_C. \quad (3.56)$$

У найпростішому випадку, коли $C_A = C_B = C_C$, рівняння (3.56) набуває вигляду виразу (3.57):

$$v = k_3 C^3. \quad (3.57)$$

Реакції третього порядку можуть бути розділені на три різні типи. Стехіометричне рівняння має вигляд:



Тип I	$\frac{dC_A}{dt} = -k_A C_A^3;$
Тип II	$\frac{dC_A}{dt} = -k_A C_A^2 C_B;$
Тип III	$\frac{dC_A}{dt} = -k_A C_A C_B C_C.$

Через те, що математичні прийоми обробки цих рівнянь подібні до тих, які були вище описані для реакцій першого і другого порядків, то можна обмежитися лише вказівкою на основі етапів у вирішенні відповідних рівнянь.

Диференціальна форма запису кінетичного рівняння необоротної реакції 3-го порядку ($n = 3$) типу $3A \rightarrow E$ або $A + B + D \rightarrow E + F$ за однакової кількості початкових концентрацій вихідних реагентів ($C_{0,A} = C_{0,B} = C_{0,D}$) записується у вигляді рівняння (3.58):

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^3, \quad (3.58)$$

де k – константа швидкості необоротної реакції 3-го порядку. Рішення рівняння (3.58) мають вигляд:

$$\frac{1}{C_A^2} = \frac{1}{C_{0,A}^2} + 2kt;$$

$$C_A = \frac{C_{0,A}}{\sqrt{1 + 2ktC_{0,A}^2}};$$

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{0,A}^2} \right) = \frac{1}{2t} a \frac{C_{0,A}^2 - C_A^2}{C_A^2 C_{0,A}^2}, \quad (3.59)$$

а період напівперетворення необоротної реакції 3-го порядку розраховується за формулою (3.60).

$$t_{1/2} = \frac{3}{2} \frac{1}{C_{0,A}^2 k}. \quad (3.60)$$

Питання для самоконтролю

1. Чи можна за виглядом кінетичної кривої визначити порядок простої реакції? Якщо так, то в якій спосіб.
2. У яких координатах лінеаризуються кінетичні криві нульового, першого, другого, третього порядків?
3. Чи залежить час напівперетворення для реакцій першого порядку від початкової концентрації реагенту? Відповідь обґрунтуйте.
4. Чим відрізняється перший і псевдоперший порядки?
5. Реакції якого порядку зустрічаються найчастіше? Чому?
6. Чому константи швидкості різних порядків мають різну розмірність?
7. Чи можна порівнювати між собою величини констант різних порядків?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

Вивчення кінетики розкладання комплексного іона триоксалату мангану (III) фотометричним методом

Мета роботи: визначити константу швидкості реакції методом підстановки і графічним методом. Визначити період напіврозпаду комплексного іону $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ через константу швидкості реакції і за графіком.

Реактиви:

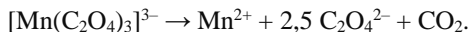
- 1) 0.1 М розчин щавлевої кислоти;
- 2) 0.1 М розчин сульфату мангану;
- 3) 0.01 М розчин перманганату калію;
- 4) дистильована вода.

Обладнання та посуд:

- 1) спектрофотометр «Spekol 1500»;
- 2) піпетка об'ємом 1 мл – 1 шт.;
- 3) піпетка об'ємом 10 мл – 1 шт.;
- 4) стакан об'ємом 50 мл – 1 шт.;
- 5) секундомір.

Теоретична частина

Реакція дисоціації комплексного іона триоксалату мангану (III) перебігає за таким рівнянням:



Реакція розкладання комплексного іона є реакцією першого порядку, і константа швидкості розраховується за рівнянням (1):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}. \quad (1)$$

Оскільки розчин вихідної речовини забарвлений у коричневий колір, досліджуваний комплексний іон має інтенсивну смугу поглинання у видимій області спектру. Продукти розкладу іона триоксалату мангану (III) є безбарвними (не поглинають у видимій області спектру), тому не перешкоджають дослідженню кінетики реакції за допомогою фотометричного методу.

Враховуючи, що оптична густина прямо пропорційна концентрації розчину, рівняння (1) можна записати так:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{A_0}{A_t}. \quad (2)$$

Послідовність виконання роботи

За 30 хвилин до початку роботи вмикають спектрофотометр і обирають потрібну програму. Встановлюють довжину хвилі максимуму поглинання комплексного іона $\lambda = 440$ нм. Як розчин порівняння використовують дистильовану воду.

У кювету спектрофотометра піпеткою відміряють 0.25 мл 0.1 М розчину MnSO_4 і 1.75 мл 0.1 М розчину щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (співвідношення 1 : 7). Кювету закривають кришкою і перемішують.

Після цього у кювету до безбарвної суміші додають 0.5 мл 0.01 М перманганату калію та перемішують. Утворюється коричнева комплексна сіль. Кювету з розчином комплексної солі закривають, перемішують і поміщують у спектрофотометр. За початок досліду приймають перше вимірювання; у цей момент вмикають секундомір. Оптичну густину розчину протягом перших п'яти хвилин вимірюють через 1 хвилину, потім інтервал можна збільшити і проводити вимірювання через 2 хвилини. Вимірювання закінчують, коли оптична густина розчину зменшиться до 0.1.

Результати вимірювань заносять до таблиці 1.

Обробка результатів

1. За результатами експерименту розрахувати константи швидкості реакції за формулою:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{A_0}{A_t},$$

де A_0 – початкове значення оптичної густини;

A_t – поточне значення оптичної густини;

t – час вимірювання, хв.

2. Обчислити середнє значення константи швидкості:

$$k_{\text{сеп}} = \frac{\sum_{n=1}^n k_n}{n},$$

де $\sum_{n=1}^n k_n$ – сума всіх констант швидкості;

n – кількість констант швидкості.

3. Обчислити період напіврозпаду комплексного іона за рівнянням:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{сеп}}} = \frac{0,693}{k_{\text{сеп}}}.$$

4. Побудувати графіки залежності: $A_t = f(t)$ та $\ln \frac{A_0}{A_t} = f(t)$. Визначити константу швидкості реакції графічним методом.

Таблиця 1 – Результати досліджень

№ з/п	t , хв	A_t	$\ln \frac{A_0}{A_t}$	k , хв ⁻¹
1	0			
2	1			
3	2			
4	3			
5	4			
6	5			
7	7			
8	9			
9	11			
10	13			
11	15			
12	17			

Завдання до роботи

1. Побудуйте графіки залежності: $A_t = f(t)$ та $\ln \frac{A_0}{A_t} = f(t)$. Визначте константу швидкості реакції графічним методом.
2. Розрахуйте середнє значення константи швидкості реакції та період напіврозпаду комплексного іона.

Контрольні питання

1. Запишіть рівняння досліджуваної реакції.
2. Яким методом вивчають кінетику реакції в цій роботі? За яким компонентом проводять вимірювання?
3. Що таке оптична густина? Запишіть рівняння Бугера–Ламберта–Бера та поясніть фізичний сенс коефіцієнта екстинкції.
4. У чому полягають особливості фотометричного методу дослідження?
5. Що таке константа швидкості та швидкість реакції?
6. Що таке період напіврозпаду? Як його розраховують для реакції першого порядку?
7. Виведіть рівняння для визначення константи швидкості першого порядку.
8. Яку розмірність має константа швидкості та швидкість реакції першого порядку?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

Визначення константи швидкості реакції окислення йодид-іонів пероксидом водню

Мета роботи: ознайомитися із закономірностями перебігу гомогенних реакцій на прикладі окислення йодид-іонів пероксидом водню та визначити константи швидкості розрахунковим методом.

Реактиви:

- 1) 0.1 М калій йодид;
- 2) 1.0 М розчин сірчаної кислоти;
- 3) 0.03 М розчин тіосульфату натрію;
- 4) 0.1 М розчин пероксиду водню;
- 5) 1.0 %-вий розчин крохмалю;
- 6) насичений розчин молібдату амонію.

Обладнання та посуд:

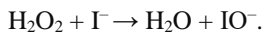
- 1) секундомір;
- 2) піпетка об'ємом 5 мл – 2 шт.;
- 3) піпетка об'ємом 10 мл – 1 шт.;
- 4) колба конічна об'ємом 100 мл – 1 шт.;
- 5) бюретка.

Теоретична частина

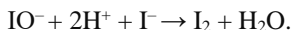
У водному розчині у кислому середовищі реакція перебігає згідно з рівнянням:



Механізм реакції складний, включає декілька стадій, перша з яких є лімітуючою:



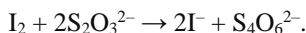
Такі стадії перебігають швидко і у загальному вигляді описуються рівнянням реакцій:



Під час додавання до реакційного середовища крохмалю у точці еквівалентності розчин набуває блакитного забарвлення через утворення комплексу йоду з крохмалем. Блакитний колір виникає раптово через певний період часу.

Тому ціла серія таких реакцій відома під назвою «хімічний», або «йодний», годинник.

За перебігом процесу слідкують, титруючи йод, що виділився, тіосульфатом натрію:



Йодид-іони регенеруються під час титрування. Тому концентрація I^- під час досліду не змінюється і дорівнює початковій. Це спостерігається за наявності у реакційному середовищі тіосульфату натрію. Після того, як він повністю вичерпається, знову починає зменшуватись концентрація йодид-іонів через взаємодію з пероксидом водню, що приводить до утворення йоду і появи синього забарвлення.

За умови надлишку кислоти (іонів H^+) концентрація H^+ може вважатися сталою, і у присутності тіосульфату натрію концентрація I^- також не змінюється, тому під час реакції витрачається лише пероксид водню. Через це досліджувана реакція перебігає в умовах псевдопершого порядку.

Концентрація вільного йоду дуже мала. Час від початку додавання до розчину визначеного об'єму тіосульфату натрію до моменту появи синього забарвлення розчину дорівнює часу витрачання еквівалентної кількості пероксиду водню в реакції з йодид-іонами ($2[S_2O_3^{2-}] = [H_2O_2]$):

$$- \frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2] \cdot [I^-], \quad (1)$$

де k – константа швидкості реакції.

Оскільки $[I^-] = const$, добуток k і $[I^-]$ позначимо k' , отримуємо:

$$- \frac{d[H_2O_2]}{dt} = k'[H_2O_2], \quad (2)$$

де k' – константа швидкості псевдопершого порядку:

$$k' = k \cdot [I^-]. \quad (3)$$

З рівняння (2) шляхом інтегрування отримаємо вираз для k' :

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]}, \quad (4)$$

де $[H_2O_2]_0$ – початкова концентрація пероксиду водню.

Позначимо об'єм титранта, який пішов на титрування усього йоду як V_∞ ; V – об'єм титранта, витраченого на титрування йоду в момент часу t . Отже,

вираз для константи швидкості псевдопершого порядку можна написати у такому вигляді:

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V} \quad (5)$$

оскільки $V_{\infty} \sim [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ та $(V_{\infty} - V) \sim [\text{H}_2\text{O}_2]$.

Порядок виконання роботи

1. 0.1 н розчин калій йодиду готується перед початком проведення роботи, оскільки він руйнується під дією світла та на повітрі.

2. Вливають розчин KI у колбу для титрування, потім туди ж додають розчини H_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і крохмалю в об'ємах, указаних у таблиці 1. Заповнюють бюретку розчином тіосульфату натрію і вливають з неї 1 мл у колбу з реакційною сумішшю, не доводять бюретку до нуля до кінця проведення дослідження.

Таблиця 1 – Об'єми і концентрації реагентів

№ з/п	Концентрація KI, моль/л	Об'єм KI, мл	Концентрація H_2SO_4 , моль/л	Об'єм H_2SO_4 , мл	Концентрація $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/л	Об'єм $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл
1	0.1	5.0	1.0	5.0	0.03	1.0

3. Після того, як влито останній реагент, швидко додають 10 мл розчину H_2O_2 . У момент вливання пероксиду водню вмикають секундомір і не вимикають до кінця дослідження.

4. Записують час появи синього забарвлення розчину та швидко додають ще 1 мл титранту. Повторно додають по 1 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ після кожного посиніння розчину ще 10–12 разів. Необхідно постійно слідкувати за реакційною сумішшю, оскільки забарвлення з'являється раптово.

5. За кімнатної температури реакція до кінця перебігає дуже довго. Для визначення V_{∞} (сумарного об'єму розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування), реакцію прискорюють додаванням 5 крапель каталізатора – насиченого розчину молібдату амонію. Йод, який під час цього виділився, відтитровується тіосульфатом натрію і визначається V_{∞} . Титрування проводиться тільки до знебарвлення розчину (водночас у розчині залишається блакитний осад йодкрохмального комплексу).

6. Отримані дані заносять у таблицю 2.

Обробка результатів

Концентрація KI _____ моль/л

Об'єм 0.03 н розчину H_2O_2 _____ мл

Температура досліду _____ °C

Загальний об'єм 0.03 н розчину, $V_\infty((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$.

Таблиця 2 – Кінетичні дані дослідження реакції окислення йодид-іонів пероксидом водню

№ з/п	V, мл	Час від початку реакції t, с	$V_\infty - V$, мл	$\ln(V_\infty - V)$	Константа швидкості k, с ⁻¹

Завдання до роботи

1. Розрахуйте константу швидкості реакції псевдопершого порядку окислення йодид-іонів пероксидом водню (k') за формулою (5) і константу швидкості реакції другого порядку (k) за формулою (3).

2. Побудуйте графік залежності $\ln(V_\infty - V) = f(t)$, розрахуйте k' та визначте k . Порівняйте отримані константи швидкості.

Контрольні питання

1. Що таке константа швидкості реакції? Які фактори впливають на її значення?
2. Основний постулат хімічної кінетики.
3. Молекулярність і порядок хімічних реакцій.
4. Основні поняття та визначення каталізу.
5. Характерні риси гетерогенних каталітичних процесів.
6. Вибіркова дія каталізатора, змішані каталізатори, отруєння каталізаторів.
7. Чому каталізатор прискорює реакцію?

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

Задача 1. Реакція першого порядку перебігає на 10 % за 25 секунд. Через який час початкова концентрація реагенту зменшиться на 70 %?

Розв'язання:

1. Запишемо вираз для визначення константи швидкості реакції першого порядку:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C}$$

2. Припустимо, що початкова концентрація речовини 1 моль/л, тоді за 25 секунд прореагувало 0.1 моль/л, і залишилось у системі 0.9 моль/л.

$$k = \frac{1}{25} \cdot \ln \frac{1}{0.9} = 0.04 \cdot 0.105 = 0.0042 \text{ (с}^{-1}\text{)}.$$

3. Якщо концентрація реагенту зменшиться на 70 %, то у системі залишиться 30 % речовини, відповідно 0.3 моль/л. Пам'ятаючи, що константа швидкості не залежить від концентрації, виразимо час і запишемо:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{0.0042} \cdot \ln \frac{1}{0.3} = 238.1 \cdot 1.2 = 288 \text{ (с)}.$$

Відповідь: початкова концентрація реагенту зменшиться на 70 % за 288 секунд.

Задача 2. Константа швидкості реакції другого порядку $A + B \rightarrow D + F$ дорівнює 1.3 л/(моль хв). Перед початком реакції концентрація реагенту A 0.4 моль/л, реагенту B 0.9 моль/л. За який час прореагує 30 % реагенту A ?

Розв'язання:

1. Якщо прореагує 30 % реагенту A , то у реакційній суміші залишиться 70 % від початкової концентрації реагенту.

$$C_A = 0.4 \cdot 0.7 = 0.28 \text{ (моль/л)}, \text{ прореагувало } 0.12 \text{ моль/л реагентів } A \text{ і } B;$$
$$C_B = 0.9 - 0.12 = 0.78 \text{ (моль/л)}.$$

2. Підставимо розраховані дані у формулу для визначення константи швидкості, виразивши з неї час.

$$t = \frac{1}{k} \frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = \frac{1}{1.3} \frac{1}{(0.9-0.4)} \ln \frac{0.4 \cdot 0.78}{0.9 \cdot 0.28} = 0.77 \cdot 2 \cdot 1.24 = 1.9 \text{ (хв)}.$$

Відповідь: 30 % реагенту A прореагує за 1.9 хвилини.

ЗАДАЧІ

1. Реакція першого порядку перебігає на 40 % за 8 хвилин. Через який час реакція відбудеться на 99 % ?

2. Період напіврозпаду радіоактивного ізотопу ^{137}Cs , який потрапив в атмосферу внаслідок Чорнобильської аварії становить 29,7 років. Через який час кількість цього ізотопу становитиме 2 % від вихідної кількості?

3. Константа швидкості для реакції першого порядку $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{Cl}_2$ дорівнює $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ за 150°C . Який відсоток SO_2Cl_2 розкладеться через 3 години після початку реакції за цієї температури?

4. Константа швидкості реакції першого порядку $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{r}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$ за 25°C дорівнює $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$. Чому дорівнює період напіврозпаду N_2O_5 ?

5. Константа швидкості реакції другого порядку $A + B \rightarrow P$ дорівнює $2,7 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ за температури 20°C . Був приготований розчин, що містить $0,01 \text{ M}$ реагенту A та $0,04 \text{ M}$ реагенту B . Через який час прореагує 70 % реагенту A ?

6. Період напіврозпаду радіоактивного ізотопу ^{90}Sr , який потрапив в атмосферу внаслідок ядерних випробувань становить 28,1 років. Припустимо, що організм людини поглинув $0,001 \text{ г}$ цього ізотопу. Скільки стронцію залишиться в організмі через 18 років?

7. Реакція другого порядку $A + B \rightarrow P$ з початковими концентраціями $[A]_0 = 0,1 \text{ моль/л}$ і $[B]_0 = 0,2 \text{ моль/л}$. Через 30 хвилин концентрація речовини A зменшилася до $0,05 \text{ моль/л}$. Розрахуйте константу швидкості реакції і за який час прореагує 99 % реагенту A ?

8. Речовину A змішали з речовинами B і C у рівних концентраціях 1 моль/л . Через 1000 секунд залишилося 50 % речовини A . Скільки речовини A залишиться через 2000 секунд , якщо реакція має другий порядок.

9. Реакція $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHNO}_2^-$ має другий порядок і константу швидкості $k = 27,4 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{хв})$ за 0°C . Був приготований розчин, що містить $0,005 \text{ M}$ нітроетану та $0,006 \text{ M}$ NaOH . Через який час прореагує 90 % нітроетану?

10. Константа швидкості рекомбінації іонів H^+ і ФГ^- (фенілглюксинат) у молекулу НФГ за 298 K дорівнює $k = 5,4 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Розрахуйте час, протягом якого реакція пройшла на 99,9 %, якщо вихідні концентрації обох іонів рівні $0,01 \text{ моль/л}$.

4. ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ. РІВНЯННЯ ВАНТ-ГОФФА І АРРЕНІУСА

Швидкість більшості реакцій за умови збільшення температури зростає, оскільки збільшується енергія частинок і підвищується ймовірність того, що під час їх зіткнення відбудеться хімічне перетворення. Для опису впливу температури на швидкість і константу швидкості хімічної реакції у хімічній кінетиці використовують правило Вант-Гоффа і рівняння Арреніуса.

Згідно з емпіричним правилом Вант-Гоффа, під час збільшення температури на кожні 10 К швидкість (і константа швидкості) хімічної реакції збільшується у 2–4 рази. Математично це правило можна записати у вигляді виразу (4.1).

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4 = \gamma, \quad (4.1)$$

де γ – температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції, або температурний коефіцієнт Вант-Гоффа. Величину γ можна розрахувати за величинами констант швидкості хімічної реакції за двох температур T_1 і T_2 :

$$\gamma^p = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \text{ де } p = \frac{T_2 - T_1}{10}. \quad (4.2)$$

Правило Вант-Гоффа використовується в обмеженому температурному діапазоні через залежність температурного коефіцієнта швидкості реакції γ від температури. За дуже високих і низьких температур γ стає рівним одиниці, це означає, що швидкість хімічної реакції перестає залежати від температури.

Взаємодія частинок відбувається шляхом їх зіткнення, але не всі зіткнення приводять до хімічної реакції. Згідно з постулатом Арреніуса, ефективні зіткнення молекул (тобто ті, що приводять до реакції), відбуваються тільки тоді, коли молекули, які зіштовхуються, мають достатню енергію, відому як енергія активації.

Енергія активації – це надлишкова енергія у порівнянні з середньою енергією, яку треба надати частинкам, щоб відбулася взаємодія.

Ще можна сказати, що **енергія активації** – це той енергетичний бар'єр, який треба подолати частинкам, щоб відбулася реакція. Під час збільшення температури від T_1 до T_2 кількість частинок, що мають енергію E_a , різко зростає. Енергія активації відрізняється для різних реакцій. Якщо E_a дуже мала (менше 40 кДж/моль), то значна частина зіткнень частинок призводить до реакції. Швидкість таких реакцій дуже велика (іонні реакції в розчинах). Якщо енергія активації велика (> 125 кДж/моль), то швидкість реакції дуже мала

через те, що незначне число частинок вступає у реакцію. Якщо ж E_a лежить у межах 40–125 кДж/моль, то швидкість реакції можна виміряти. Реакції з великою енергією активації завжди починаються з розриву або ослаблення зв'язків між атомами в молекулах вихідних речовин і утворення активованого комплексу (АК) – нестійкого проміжного стану, у якому великий запас енергії.

Зміну енергії реагуючої системи показано на рисунку 4.1 на прикладі елементарної реакції $A + B \rightarrow AB$.

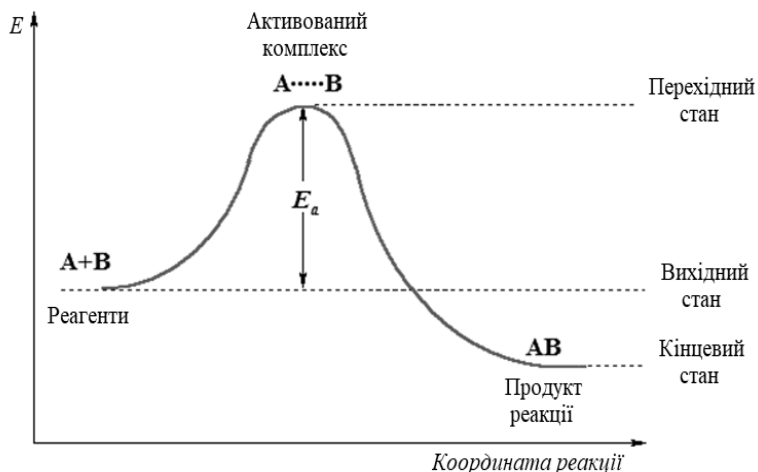


Рисунок 4.1 – Зміна енергії під час реакції $A + B \rightarrow AB$

Енергія активації E_a дорівнює різниці енергій перехідного ($E_{пс}$) та вихідного ($E_{вих}$) станів.

$$E_a = E_{пс} - E_{вих}. \quad (4.3)$$

Величина E_a є важливою характеристикою будь-якої реакції. Вона залежить від природи реагуючих речовин і наявності каталізатора (що впливає на енергію перехідного стану), але не залежить від температури. Величина E_a визначає швидкість реакції: чим менше значення E_a , тим вища швидкість реакції.

У складних хімічних реакціях окремі стадії відрізняються швидкістю, а отже, – і величиною E_a . Для послідовних реакцій енергія, яка необхідна для перебігу всього процесу, визначається найбільш повільною (лімітуючою) стадією. У цьому випадку лімітуюча стадія – це елементарна стадія складної реакції, яка має найбільш високу енергію активації і перебігає набагато повільніше за інші, обмежуючи загальну швидкість процесу.

Для паралельних реакцій енергія, яка необхідна для перебігу всього процесу, визначається найбільш швидкою стадією. Це обумовлено тим, що у цьому випадку реагент насамперед буде витрачатись під час найшвидшої елементарної реакції, яка має найменшу енергію активації.

Для прикладу розглянемо зміну енергії під час двостадійної реакції (рис. 4.2)
 $A + B \rightarrow D \rightarrow P$.

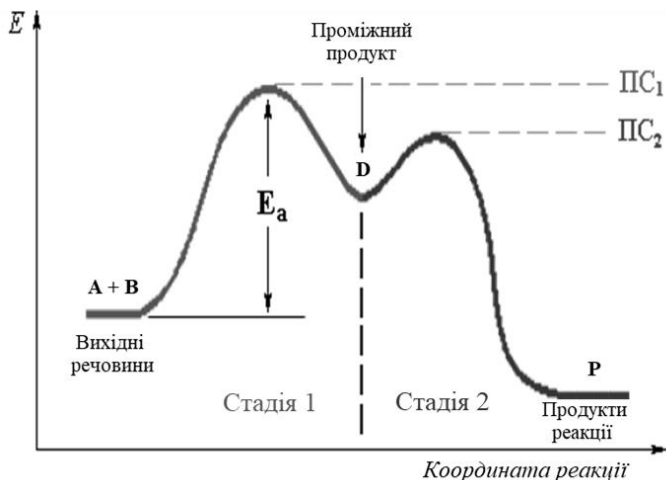
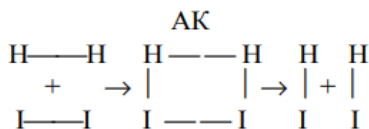


Рисунок 4.2 – Зміна енергії під час двостадійної реакції $A + B \rightarrow D \rightarrow P$

У цьому випадку стадія 1 є лімітуючою, тому що має більш високу енергію перехідного стану PC_1 . Отже, для здійснення двостадійної реакції загалом потрібна енергія E_a , що активує стадію 1.

Чому ж утворення АК вигідніше, ніж просто атомізація молекул? Витрати енергії на процес атомізації значно вищі, ніж на процес утворення активованого комплексу.

Для прикладу, розглянемо реакцію $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$. Ця реакція перебігає через утворення активованого комплексу:



Енергія атомізації набагато вища за енергію активації, тому утворення АК вигідніше. Так, для реакції $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ енергія атомізації дорівнює 571 кДж/моль, а енергія активованого комплексу – 168 кДж/моль (рис. 4.3).

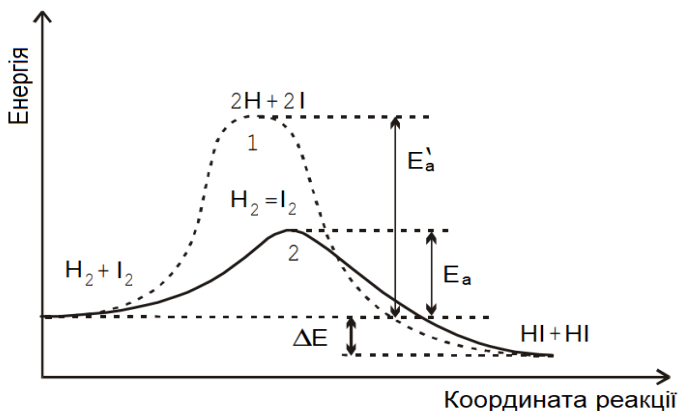


Рисунок 4.3 – Зміна енергії реакції під час проходження її через атомізацію молекул реагентів (крива 1) і через утворення активованого комплексу (крива 2)

Утворення активованого комплексу завжди вимагає витрати деякої кількості енергії, яка необхідна для отримання певної просторової конфігурації атомів у активованому комплексі та перерозподілу електронної густини.

Енергія активації є мінімальною надлишковою енергією, порівняно з середньою енергією молекул за даної температури (у розрахунку на 1 моль), якою повинні володіти реагуючі молекули, щоб під час їх зіткнення сталася хімічна реакція. Фізичний смисл E_a можна пояснити за допомогою схем зміни енергії системи під час переходу з початкового (вихідні реагенти) у кінцевий (продукти реакції) стан (рис. 4.3). Перетворення вихідних реагентів (ВР) у продукти реакції (ПР) перебігає через проміжний стан – активований комплекс. У цьому стані енергія системи максимальна. Для того, щоб пройшла пряма реакція, молекули реагуючих речовин повинні подолати енергетичний бар'єр, перейшовши від ВР до ПР через АК. Для цього молекули повинні володіти надлишком енергії E_{a1} , який дорівнює енергії активації прямої реакції. Для протікання зворотної реакції (переходу речовин з ПР у ВР) молекули ПР повинні подолати енергетичний бар'єр E_{a2} , що є енергією активації зворотної реакції. Різниця між сумою енергій продуктів реакції (ПР) і сумою енергій вихідних реагентів (ВР) за постійного тиску є тепловим ефектом хімічної реакції, яка може перебігати екзотермічно ($\Delta H < 0$), якщо під час реакції енергія речовин зменшується (рис. 4.4а), або ендотермічно ($\Delta H > 0$), якщо під час реакції енергія речовин збільшується (рис. 4.4б).

Енергії активації прямої ($E_{a,1}$), зворотної ($E_{a,2}$) реакцій і сумарний тепловий ефект хімічної реакції (ΔH) пов'язані співвідношенням (4.4):

$$\Delta H = E_{a,1} - E_{a,2}. \quad (4.4)$$

Для екзотермічних реакцій ($\Delta H < 0$) $E_{a,1} < E_{a,2}$ і пряма реакція перебігає з меншими енергетичними труднощами, ніж зворотна. Для ендотермічних реакцій ($\Delta H > 0$) ситуація протилежна: $E_{a,1} > E_{a,2}$, водночас енергетично більш ускладнена пряма реакція.

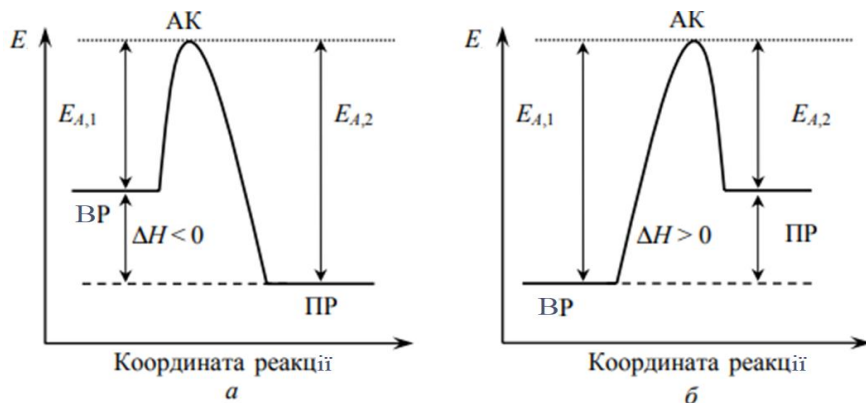


Рисунок 4.4 – До визначення фізичного сенсу енергії активації (E_a) та взаємозв'язку енергій активації прямої ($E_{a,1}$) і зворотної ($E_{a,2}$) реакції з тепловим ефектом (ΔH) екзо- (а) і ендотермічної (б) реакції: ВР – вихідні реагенти; ПР – продукти реакції; АК – активований комплекс

Рівняння $\Delta H = E_{a,1} - E_{a,2}$ пов'язує термодинамічний параметр (тепловий ефект хімічної реакції) з кінетичними (енергіями активації хімічних реакцій).

Оскільки температура – це міра середньої кінетичної енергії частинок, підвищення температури призводить до збільшення кількості частинок, енергія яких дорівнює або більше енергії активації, що приводить до збільшення константи швидкості реакції.

Залежність константи швидкості від температури описується рівнянням Арреніуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (4.5)$$

Рівняння (4.5) можна переписати в інтегральній формі:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}; \quad (4.6)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}; \quad (4.7)$$

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (4.8)$$

де A – передекспоненційний множник, який не залежить від температури, а визначається природою реакції;

E_a – енергія активації хімічної реакції, Дж/моль;

R – універсальна газова стала, $R = 8,314$ Дж/(моль К);

K – константа швидкості хімічної реакції.

Як видно з виразу (4.7), логарифм константи швидкості лінійно залежить від зворотної температури. Величину енергії активації E_a і логарифм передекспоненційного множника A можна визначити графічно (тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис і відрізок, що відтинається прямою на осі ординат відповідно), що наведено на рисунку 4.5.

Знаючи енергію активації реакції і константу швидкості за будь-якої температури T_1 , за рівнянням Арреніуса можна розрахувати величину константи швидкості за будь-якої температури T_2 , використовуючи рівняння (4.9):

$$k_{T_2} = k_{T_1} \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]. \quad (4.9)$$

З чим же пов'язане таке збільшення швидкості хімічної реакції? Це не підтверджується збільшенням числа зіткнень молекул, тому що за підвищення температури на 10 К швидкість руху частинок збільшується лише на 1–2 %. До того ж, зіткнення молекул не є обов'язковою умовою взаємодії. Адже якби кожне зіткнення супроводжувалося взаємодією, реакції протікали б зі швидкістю вибуху. За різниці температур $\Delta T = 100$ і коефіцієнту $\gamma = 3$ швидкість реакції за температури T_2 буде більша від швидкості за T_1 (v_{T_2} / v_{T_1}) приблизно у $3^{10} \approx 59\,000$ разів, а, згідно з молекулярно-кінетичною теорією, зі збільшенням температури на 100 К кількість зіткнень збільшується пропорційно $T^{1/2}$, і тоді $v_{T_2} / v_{T_1} = (373/273)^{1/2} = 1.2$, тобто швидкість реакції зростає всього у 1.2 рази.

Чому ж спостерігається така суперечність? Справа в тому, що реакція між молекулами починається під час зіткнення їх одна з одною. Але виявляється, що далеко не всяке зіткнення призводить до реакції. Для того, щоб відбулася взаємодія, необхідно розірвати або послабити зв'язок між атомами в молекулах вихідних речовин. На це витрачається певна кількість енергії. Якщо зіштовхуються молекули, які не володіють такою енергією, то зіткнення не буде ефективним, а отже – не призведе до реакції. І тільки в тому випадку,

якщо кінетична енергія молекул буде достатня для розриву зв'язків, відбудеться взаємодія. Якщо у нас буде безліч частинок у якомусь певному об'ємі, то розподіл цих частинок за енергією покаже, що не всі частинки мають достатню енергію для реакції. Цей розподіл часток за енергіями має назву кривої Максвелла–Больцмана (рис. 4.6).

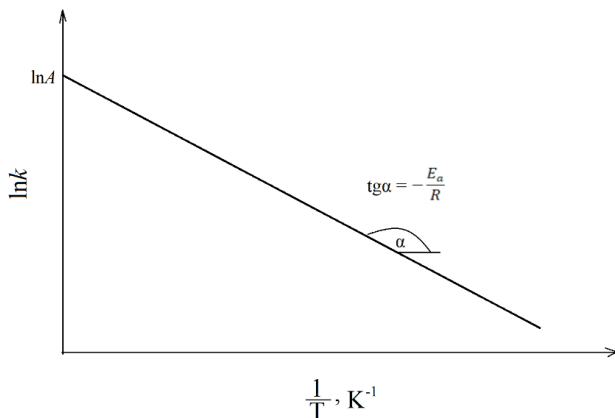


Рисунок 4.5 – Залежність логарифма константи швидкості хімічної реакції від зворотної температури

Підвищення реакційної здатності шляхом нагрівання системи називається термічною активацією. На молекулярному рівні підвищенню температури відповідає збільшення поступальної енергії руху молекул. Їх зіткнення набувають великої енергії, внаслідок чого зростає частина молекул, які здатні подолати потенціальний бар'єр.

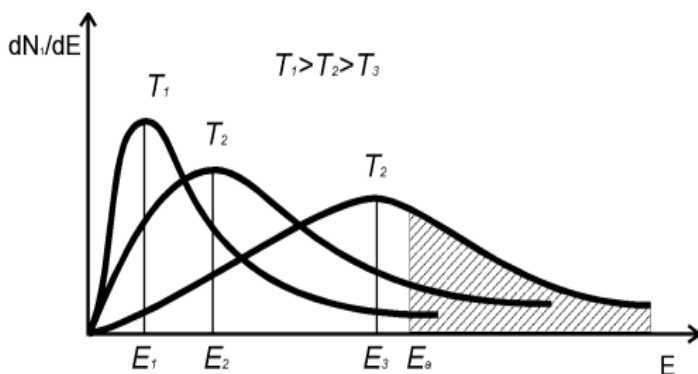


Рисунок 4.6 – Розподіл молекул за енергіями за різних температур

Термічна активація включає не тільки збільшення енергії зіткнення молекул, але і зростання їх обертальної і коливальної (а за високих температур і електронної) енергії. Перебіг деяких реакцій (реакції розпаду) можна спрощено уявити як збільшення амплітуди коливань одного зі зв'язків, що приводить до його розриву, тому константа швидкості переважної більшості хімічних реакцій з підвищенням температури збільшується. Треба зазначити, що за підвищення температури збільшується швидкість тих реакцій, протікання яких пов'язане з подоланням потенціального бар'єру. Існує дуже невелика кількість хімічних реакцій (тримолекулярні реакції $2\text{NO} + \text{X}_2 \rightarrow 2\text{NOX}$ (де $\text{X} = \text{O}, \text{Cl}, \text{Br}$), реакції рекомбінації третього порядку, наприклад, $\text{O}^\bullet + \text{O}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$), в яких потенціальний бар'єр відсутній або невеликий. Швидкість таких реакцій за підвищення температури зменшується.

Питання для самоконтролю

1. Як залежить швидкість і константа швидкості реакції від температури?
2. Наведіть рівняння Арреніуса та проаналізуйте його.
3. Як за допомогою графічного методу визначити енергію активації реакції?
4. Як розрахувати енергію активації реакції, знаючи величини констант швидкості за двох температур?
5. Як пов'язані між собою енергія активації та температурний коефіцієнт?
6. У яких межах повинна знаходитись величина енергії активації, щоб швидкість реакції можливо було виміряти?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

Вивчення кінетики окислення тіосечовини червоною кров'яною сіллю у лужному середовищі

Мета роботи: визначити константу швидкості реакції за двох температур; розрахувати енергію активації реакції та передекспоненційний множник.

Реактиви:

- 1) 0.1 М розчин Na_2CO_3 ;
- 3) 0.1 М розчин NaHCO_3 ;
- 4) сіль гексаціаноферату Калію (III);
- 5) 0.02 М розчин тіосечовини;
- 6) дистильована вода.

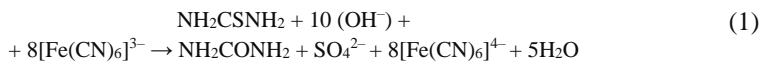
Обладнання та посуд:

- 1) спектрофотометр «Spekol 1500»;
- 2) кювета скляна – 2 шт.;
- 3) піпетка об'ємом 5 мл – 1 шт.;
- 4) мірна колба об'ємом 25 мл – 8 шт.;
- 5) мірна колба об'ємом 100 мл – 1 шт.;
- 6) мірна колба об'ємом 500 мл – 2 шт.;
- 7) стакан об'ємом 50 мл – 1 шт.;
- 8) водяна баня – 1 шт.;
- 9) термометр;
- 10) секундомір.

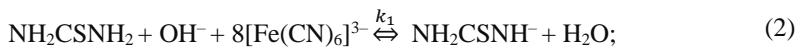
Теоретична частина

У роботі слід визначити середнє значення константи швидкості реакції та порівняти її з графічно розрахованою величиною, а також розрахувати енергію активації реакції та її передекспоненційний множник.

Гексаціаноферат (III) є дуже сильним окисником у лужному середовищі. Стехіометрично реакція взаємодії гексаціаноферату (III) з тіосечовиною має вигляд:



Швидкість реакції (1) залежить від концентрації OH^- у розчині, що вказує на утворення проміжного єнольного аніона, окисненої речовини з гідроксильним іоном. Речовини, які не здатні єнолізуватися, не окислюються $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. На цьому твердженні запропоновано механізм реакції:



Стадія (2) включає утворення єнольного проміжного аніона субстрату і є зворотною. Швидкість реакції залежить від природи відновника.

У стадії (3) проміжний аніон утворює комплекс з окисником, який у стадії (4) швидко перетворюється на кінцевий продукт реакції. Останнє перетворення відбувається швидше за всі попередні.

Припускаючи, що концентрація активної проміжної речовини NH_2CSNH^- є стаціонарною, відповідно до методу стаціонарних концентрацій, отримуємо:

$$\frac{d[\text{NH}_2\text{CSNH}^-]}{dt} = k_1 [\text{NH}_2\text{CSNH}_2] [\text{OH}^-] - k_{-1} [\text{NH}_2\text{CSNH}^-] - k_2 [\text{NH}_2\text{CSNH}^-] [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 0,$$

звідси маємо:

$$[\text{NH}_2\text{CSNH}^-] = \frac{k_1 [\text{NH}_2\text{CSNH}_2] [\text{OH}^-]}{k_{-1} + k_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}. \quad (5)$$

Виразимо загальну швидкість реакції через зменшення концентрації гексаціаноферату (III):

$$- \frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{dt} = k_2 [\text{NH}_2\text{CSNH}^-] [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + k_3 [(x)] [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \quad (6)$$

Підставляючи $[\text{NH}_2\text{CSNH}^-]$ з рівняння (5) в (6) та враховуючи, що відповідно з механізмом (2)–(4) під час перетворення однієї молекули $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]$ реагує 2 молекули $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, отримуємо:

$$- \frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{dt} = \frac{2 k_1 k_2 [\text{NH}_2\text{CSNH}_2] [\text{OH}^-] [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{k_{-1} + k_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}. \quad (7)$$

Під час окиснення тіосечовини стадія (2) є найповільнішою та визначає швидкість усього процесу, тому $k_{-1} \gg k_2$, і рівняння (6) можна записати:

$$- \frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{dt} = \frac{2 k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{NH}_2\text{CSNH}_2] [\text{OH}^-] [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \quad (8)$$

Відповідно окиснення тіосечовини лужним розчином гексаціаноферату (III) має перший порядок за тіосечовиною, гексаціанофератом та гідроксильним радикалом.

Вивчення кінетики окиснення тіосечовини полегшується тим, що реакція відбувається з помітною швидкістю за температури вище 30 °C та добре гальмується за умови охолодження. Реакцію можна контролювати вимірюванням концентрації гексаціаноферату (III) у розчині, використовуючи спектрофотометричний метод дослідження (див. лабораторну роботу № 3). Вимірювання проводять за довжиною хвилі 400–450 нм, оскільки в цій області поглинання світла гексаціаноферат (III)-іоном не відбувається.

Послідовність виконання роботи

До початку роботи слід заздалегідь увімкнути спектрофотометр, щоб він прогрівся, та визначити довжину хвилі максимуму поглинання розчину гексаціаноферату (III). Для цього необхідно записати оглядовий спектр розчину гексаціаноферату (III) з концентрацією у діапазоні $1 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-4}$ М і визначити максимальну довжину хвилі смуги поглинання.

Для визначення коефіцієнта екстинкції гексаціаноферату (III) необхідно побудувати калібрувальний графік. Для цього треба розрахувати вагу наважки $K_3[Fe(CN)_6]$, необхідну для приготування 25 мл 0.02 М розчину в карбонатному буферному розчині. Буферний розчин готується перед приготуванням еталонних розчинів гексаціаноферату (III) шляхом зливання рівних об'ємів (по 250 мл) 0.1 М Na_2CO_3 та 0.1 М $NaHCO_3$.

Після приготування вихідного розчину гексаціаноферату (III) у карбонатному буфері, необхідно приготувати серію стандартних розчинів об'ємами 25 мл з концентраціями, вказаними у таблиці 1. Для цього з вихідного розчину з концентрацією 0,02 М відібрати розраховані перед початком проведення лабораторної роботи об'єми і перенести у заздалегідь підписані мірні колби об'ємом 25 мл. Довести буферним розчином до мітки і ретельно перемішати.

Після приготування серії розчинів вимірюють їх оптичну густину і дані заносять у таблицю 1.

Після побудови калібрувального графіка роблять два паралельні досліди. Перший – за кімнатної температури (t_1 , °C), а другий – за температури, на 10 °C вищої за кімнатну (t_2 , °C).

Концентрація тіосечовини у реакційній суміші повинна у 10–15 разів перевищувати концентрацію $K_3[Fe(CN)_6]$. Вміст тіосечовини може бути еквівалентний вмісту $K_3[Fe(CN)_6]$ в розчині. За високих концентрацій відновної речовини розчин мутніє через осадження сірки. Нижня межа концентрації $K_3[Fe(CN)_6]$

визначається чутливістю спектрофотометра. За концентрації $K_3[Fe(CN)_6]$ у розчині вище $6 \cdot 10^{-3}M$ проби слід розводити буферним розчином.

Таблиця 1 – Дані для калібрувального графіку

№ колби	Початкова концентрація $C_0(K_3[Fe(CN)_6])$, моль/л	Об'єм робочого розчину ($C_0(K_3[Fe(CN)_6])$) для приготування стандартних розчинів	Концентрація $C_x(K_3[Fe(CN)_6]) \cdot 10^4$, моль/л	A
1	0.02		1	
2			2	
3			3	
4			4	
5			5	
6			6	
7			7	
8			8	

Перший дослід проводити за кімнатної температури. У мірну колбу об'ємом 50 мл налити 2.5 мл 0.02 М розчину гексаціаноферату (III), додати 25 мл 0.02 М розчину тіосечовини, довести до мітки буферним розчином і ретельно перемішати. Момент зливання розчинів вважати початком реакції – ввімкнути секундомір, відібрати розчин у кювету спектрофотометра і записати перше значення оптичної густини. Такі значення записувати через кожні 5 хвилин. Через те, що дослід проводиться за кімнатної температури, кювета з реакційною сумішшю протягом всього часу проведення дослідження може знаходитись у спектрофотометрі. Отримані дані заносяться до таблиці 2.

Таблиця 2 – Кінетичні параметри досліджуваної реакції

t_1 дослід = _____ °C		$C_0, K_3[Fe(CN)_6] =$ _____ М		C_0 тіосечовини = _____ М		
№	Час вимірювання, години	Час від початку реакції, хв	A_t	Концентрація $K_3[Fe(CN)_6]$, М	$\ln C_0/C_t$	k , $хв^{-1}$

Для другого дослідів готують та ставлять на водяну баню з температурою на $10\text{ }^\circ\text{C}$ вищою за кімнатну, пробірку, яка містить 2.5 мл 0.02 М розчину гексаціаноферату (III) і колбу об'ємом 50 мл, яка містить 25 мл 0.02 М розчину тіосечовини і 20 мл буферного розчину. Через 10 хвилин термостатування розчин $K_3[Fe(CN)_6]$ перелити в колбу з розчином тіосечовини і карбонатного буферу, перемішати, відмітивши момент зливання розчинів як час початку реакції. Мірну колбу з розчином помістити на водяну баню, відібрати у кювету необхідну кількість і виміряти оптичну густину. Через 5 хвилин відбирають таку

пробу з реакційної суміші і подальші вимірювання проводять так само, як у першому досліді.

Концентрацію $K_3[Fe(CN)_6]$ визначають за законом Бугерта–Ламберта–Бера, як описано у лабораторній роботі № 3.

Оскільки концентрація OH^- під час реакції не змінюється, а концентрація тіосечовини на порядок більша за концентрацію $K_3[Fe(CN)_6]$, вміст тіосечовини можна вважати сталим, і рівняння:

$$\frac{-[Fe(CN)_6]^{3-}}{dt} = \frac{2k_1k_2}{k_{-1}} [NH_2CSNH_2][OH^-][Fe(CN)_6]^{3-},$$

набуває вигляду:

$$-\frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{dt} = k[Fe(CN)_6]^{3-}.$$

Звідси видно, що константу швидкості можна розрахувати за рівнянням реакції першого порядку:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t}.$$

Енергію активації (E_a) реакції розраховують, використовуючи константи швидкості реакції за двох різних температур (T_1 і T_2):

$$E_a = \frac{T_1 T_2 R \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1},$$

де T_1 і T_2 – температури у кельвінах.

Передекспоненційний множник знаходять, використовуючи рівняння Арреніуса:

$$k = A e^{-E_a/(RT)}.$$

Завдання до роботи

1. Визначте константи швидкості реакції за двох температур.
2. Розрахуйте енергію активації реакції.
3. Розрахуйте передекспоненційний множник за двох температур і знайдіть його середнє значення.

Контрольні питання

1. Наведіть рівняння досліджуваної реакції. Поясніть, яка речовина є окисником, яка – відновником і чому.
2. Наведіть механізм досліджуваної реакції. За яким реагентом відслідковують перебіг процесу?
3. Яка з цих стадій реакції є лімітуючою (швидкість-визначальною)?
4. Наведіть рівняння для визначення константи швидкості досліджуваної реакції. Виведіть вираз константи швидкості реакції першого порядку.
5. Які фактори впливають на величину константи швидкості та швидкість хімічної реакції?
6. Як залежить швидкість і константа швидкості реакції від температури?
7. Наведіть рівняння Арреніуса та проаналізуйте його.
8. Наведіть графічний метод визначення енергії активації реакції.
9. Наведіть розрахунковий метод визначення енергії активації реакції.
10. Який метод використовується для дослідження кінетики цього процесу? В чому сутність методу?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6
Вивчення кінетики розкладання сечовини
у водному розчині методом кондуктометрії

Мета роботи: визначити величину константи швидкості та енергію активації реакції розкладання сечовини у водному розчині.

Реактиви:

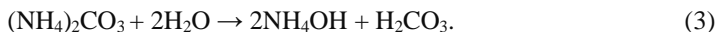
- 1) сечовина (кристалічна);
- 2) дистильована вода.

Обладнання та посуд:

- 1) круглодонна колба – 2 шт.;
- 2) термостат з термометром;
- 3) кондуктометр;
- 4) водяна баня;
- 5) секундомір;
- 6) колба об'ємом 150 мл – 2 шт.

Теоретична частина

Кінетика реакції розкладу сечовини у водних розчинах досліджується методом електропровідності. Сечовина у водних розчинах за температури вище 50 °С ізомеризується і перетворюється у ціанат амонію (1), який внаслідок реакції гідратації перетворюється у карбонат амонію (2) і далі – у аміак та вуглекислоту (3), які дисоціюють на іони. Тому електропровідність розчину з часом зростає.



Реакція перетворення ціанат-іона у карбонат-іон перебігає практично незворотно. Це дає змогу вимірювати швидкість реакції, оскільки збільшення електропровідності розчину можна вважати пропорційним концентрації кінцевого продукту. Реакція розкладу сечовини у водних розчинах є реакцією першого порядку.

Приймаємо, що збільшення електропровідності у часі пропорційне кількості карбонату, який утворився, та кількості сечовини, що прореагувала. Тоді маємо $C_0 - \text{const} = (\chi_\infty - \chi_0)$ та $C_t - \text{const} = (\chi_\infty - \chi_t)$. Розрахунок константи проводять за рівнянням:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{(\chi_{\infty} - \chi_0)}{(\chi_{\infty} - \chi_t)}, \quad (4)$$

де χ_0 – питома електропровідність розчину у момент початку реакції;

χ_t – питома електропровідність розчину у даний момент часу;

χ_{∞} – питома електропровідність розчину, коли процес розкладання сечовини повністю завершено.

Значення χ_{∞} визначається експериментально, шляхом проведення розкладання сечовини за температури 95 °С протягом 1 години. Величину $\ln (\chi_{\infty} - \chi_0)$ визначити безпосередньо у експерименті неможливо, тому що від початку реакції до першого вимірювання проходить деякий час. Тому цей вираз знаходять екстраполяцією графіку $\ln (\chi_{\infty} - \chi_t) = f(t)$ до нульового значення часу або як вільний член у рівнянні прямої.

За двома константами швидкості, визначеними за двох різних температур, розраховують величину енергії активації (E_a):

$$E_a = \frac{T_1 T_2 R \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}, \quad (5)$$

де k_1 та k_2 – константи швидкості реакції за різних температур,

T_1 і T_2 – температури, виражені у кельвінах.

Порядок виконання роботи

Підготувати кондуктометр для роботи, виміряти питому електропровідність дистильованої води і записати її температуру. Зазвичай питома електропровідність дистильованої води не перевищує 10 мкСм/см.

Паралельно поставити дослід для вимірювання кінцевого значення питокої електропровідності сечовини χ_{∞} . Для цього у колбонагрівач помістити колбу, яка містить 120 мл дистильованої води, розчинити у ній 1 г сечовини і підключити зворотний холодильник. Нагрівати за температури 95 °С протягом 1 години. Охолодити колбу і виміряти питому електропровідність реакційної суміші.

Для дослідження кінетики розкладання сечовини провести 2 досліди. Один за температури 55 °С, а інший за температури 65 °С. Для цього в обох випадках встановити температуру у бані або термостаті (55 °С або 65 °С). До круглодонної колби влити 360 мл дистильованої води та помістити її у водяну баню. Рівень води в бані має бути вище рівня робочого розчину в колбі. Після досягнення потрібної температури води у колбі висипати в неї 3 г сечовини, ретельно перемішати і ввімкнути секундомір.

Через 5 хвилин після початку реакції відібрати 30 мл розчину, охолодити його у крижаній воді і виміряти питому електропровідність розчину сечовини. Перед кожним вимірюванням розчину проби охолоджувати до однакової температури, яка точно відповідає температурі дистильованої води, електропровідність якої було виміряно перед початком роботи.

Не вимикаючи секундомір, повторювати відбір проб через кожні 5 хвилин протягом 45 хвилин. У разі, якщо доведення розчину до потрібної температури вимагає більшої кількості часу, відбір проб продовжувати за графіком. Під час охолодження розчину до температури нижче 50 °С реакція сильно уповільнюється, що дає змогу проводити вимірювання електропровідності стільки часу, скільки потрібно.

Аналогічно повторити дослід за другою температурою. Отримані експериментальні дані занести у таблицю 1.

Після завершення роботи відключити прилад і термостат.

З отриманих даних розрахувати константи швидкості реакції розкладу сечовини.

Таблиця 1 – Кінетичні дані для визначення константи швидкості реакції розкладу сечовини

№ з/п	Час від початку реакції t , хв	Питома електропровідність χ_t , мкСм	$(\chi_\infty - \chi_t)$, мкСм	$\ln (\chi_\infty - \chi_t)$	$\ln [\chi_\infty / (\chi_\infty - \chi_t)]$	k , хв ⁻¹
1						
2						
...						

Обробка результатів

1. Визначити графічним методом початкове значення питомої електропровідності χ_0 . Для цього побудувати графік залежності $\ln (\chi_\infty - \chi_t) = f(t)$ і на перетині прямої з віссю ординат визначити значення $\ln (\chi_\infty - \chi_0)$, яке використовується під час розрахунку константи швидкості за рівнянням (4).

2. Графічним методом за тангенсом кута нахилу прямої у координатах рівняння $\ln (\chi_\infty - \chi_t) = f(t)$ визначити константу швидкості реакції.

3. Визначити розрахунковим методом значення констант швидкості і розрахувати середнє значення. Порівняти розраховане значення константи швидкості $k_{сер}$ зі знайденим графічним методом за тангенсом кута нахилу у координатах рівняння $\ln (\chi_\infty - \chi_t) = f(t)$.

4. За знайденими константами за двох різних температур розрахувати енергію активації розкладу сечовини за формулою (5).

Завдання до роботи

1. Визначте графічним методом початкове значення питомої електропровідності χ_0 .
2. Графічним методом визначте константи швидкості реакції за двох температур.
3. Визначте значення середньої константи швидкості $k_{сер}$ і порівняйте зі знайденою графічним методом.
4. Розрахуйте енергію активації розкладу сечовини.

Контрольні питання

1. Основні поняття хімічної кінетики: швидкість, молекулярність, порядок реакції, константа швидкості реакції. Закон діючих мас.
2. Диференційні методи визначення порядку реакції і константи швидкості реакції.
3. Інтегральні методи визначення порядку реакції і константи швидкості реакції.
4. У чому сутність кондуктометричного методу аналізу? Який показник вимірюють кондуктометричним методом у цій роботі?
5. Дайте визначення питомої електропровідності. Наведіть одиниці вимірювання цієї величини.
6. У чому суть методу вивчення кінетики розкладання сечовини?
7. Виведіть рівняння константи швидкості першого порядку.
8. Дайте визначення періоду напіврозпаду та наведіть рівняння, що застосовується для розрахунку цієї величини для реакцій першого порядку. Наведіть вираз для розрахунку швидкості реакції.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7
Визначення константи швидкості та енергії активації
реакції взаємодії йодид-іону з персульфат-іоном

Мета роботи: визначення констант швидкості реакції за різних температур і енергії активації реакції.

Реактиви:

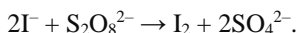
- 1) 0.2 М розчин калій йодиду;
- 2) 0.2 М розчин пероксодисульфату амонію;
- 3) 0.02 М розчин тіосульфату натрію;
- 4) 1 % розчин крохмалю;
- 5) дистильована вода.

Обладнання та посуд:

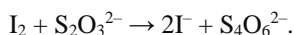
- 1) конічні колби на 100 мл – 4 шт.;
- 2) піпетка об'ємом 2 мл – 1 шт.;
- 3) піпетка об'ємом 5 мл – 2 шт.;
- 4) піпетка об'ємом 10 мл – 2 шт.;
- 5) секундомір;
- 6) водяна баня.

Теоретична частина

Досліджувана реакція перебігає за схемою:



Якщо проводити реакцію у присутності тіосульфат-іону, йод, який виділився під час реакції, відновлюється за реакцією:



Це відбуватиметься до тих пір, поки не витратиться весь $Na_2S_2O_3$, водночас концентрація йоду залишається постійною. У таких умовах швидкість реакції залежить тільки від концентрації $(NH_4)_2S_2O_8$:

$$v = kC_{(KI)} C_{((NH_4)_2S_2O_8)} = k' C_{((NH_4)_2S_2O_8)},$$

де $k' = k C_{(KI)}$.

Реакція описується кінетичним рівнянням першого порядку та яке має вигляд:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t},$$

де C_0 – початкова концентрація $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, моль/л;

C_t – поточна концентрація $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, моль/л.

Це рівняння можна переписати у вигляді:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

де a – кількість $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ до початку реакції, моль;

x – кількість $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, що вступив у реакцію, на момент часу t ;

$(a-x)$ – кількість $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, яка залишилась у розчині на момент часу t , моль.

Енергію активації можна розрахувати, визначивши константи швидкості реакції за двох температур:

$$E_a = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1} \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1},$$

де k_1 та k_2 – значення констант швидкості реакції за двох температур;

R – універсальна газова стала (8.314 Дж/(моль К));

T_1 і T_2 – температури, виражені у кельвінах.

Енергію активації можна розрахувати і через *температурний коефіцієнт* реакції, який показує, у скільки разів збільшується швидкість цієї реакції за підвищення температури на 10°C ($\gamma = 2 \div 4$). Якщо $\Delta T = 10 \text{ K}$, тоді:

$$\gamma^{10} = \frac{k_2}{k_1};$$

$$E_a = \frac{\ln \gamma \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{10}.$$

Порядок виконання роботи

Визначення константи швидкості реакції за кімнатної температури

У суху конічну колбу додають точно відміряні об'єми KI, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, крохмалю, дистильованої води відповідно до номеру дослідів. Заданий об'єм $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ наливають останнім, у момент вливання вмикають секундомір. Під час появи синього забарвлення секундомір вимикають і дані заносять до таблиці 2.

Визначення константи швидкості реакції за підвищеної температури

Ту саму серію дослідів повторюють за температури на 10°C вищої, ніж кімнатна. Для проведення кожного дослідів необхідно змішувати об'єми розчинів йодиду калію, тіосульфату натрію, крохмалю та води в одній колбі, а розчин пересульфату амонію відміряти в іншу колбу. Колби з розчинами

інкубувати на водяній бані. Розчин персульфату амонію влити до реакційної суміші та ввімкнути секундомір. Отримані дані занести у таблицю 3.

Таблиця 1 – об'єми реагентів

Номер дослід	Об'єм KI, мл	Об'єм Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	Об'єм крохмалю, мл	Об'єм H ₂ O, мл	Об'єм (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , мл
1	5	1	2	3	5
2	5	2	2	2	5
3	5	3	2	1	5
4	5	4	2	0	5

Таблиця 2 – Визначення константи швидкості реакції за кімнатної температури. $T_1 = \text{___} \text{K}$

Дослід	Об'єм розчину, мл					Час протікання реакції, хв	k , хв ⁻¹
	KI	Na ₂ S ₂ O ₃	крохмаль	H ₂ O	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈		
1							
2							
3							
4							

Таблиця 3 – Визначення константи швидкості реакції за підвищеної температури. $T_2 = \text{___} \text{K}$

Дослід	Об'єм розчину, мл					Час протікання реакції, хв.	k , хв ⁻¹
	KI	Na ₂ S ₂ O ₃	крохмалю	H ₂ O	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈		
1							
2							
3							
4							

Обробка результатів

Кількість (NH₄)₂S₂O₈ до початку реакції визначається за формулою:

$$a = C[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] V((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8).$$

Кількість (NH₄)₂S₂O₈, що вступив у реакцію на момент часу t , дорівнює кількості йоду, що виділюється, або половині кількості тіосульфату, що витратився за цей час:

$$x = \frac{1}{2} C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Константу швидкості реакції розрахувати за результатами кожного досліду. Результати експерименту оформити у вигляді таблиць 2 і 3.

Збіг значень констант швидкості за різних співвідношень реагентів свідчить про те, що досліджувана реакція є реакцією першого порядку.

За отриманими даними розрахувати константи швидкості реакції та період напівперетворення:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x};$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}.$$

За правилом Вант-Гоффа визначити γ :

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}.$$

Використовуючи рівняння Арреніуса, розрахувати E_a :

$$E_a = \frac{\ln \gamma \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{10}.$$

Завдання до роботи

1. За результатами експерименту визначте середнє значення k та $t_{1/2}$.
2. Визначте температурний коефіцієнт реакції γ .
3. Розрахуйте значення E_a .

Контрольні питання

1. Поясніть різницю між середньою та істинною швидкістю реакцій.
2. Дайте визначення енергії активації реакції. Рівняння Арреніуса.
3. Методи визначення енергії активації реакцій.
4. Принцип незалежності перебігу окремих стадій складного хімічного процесу.
5. Правило Вант-Гоффа. Температурний коефіцієнт.
6. Взаємозв'язок енергії активації та температурного коефіцієнту.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8

Вивчення кінетики реакції омилення естеру у присутності іонів водню

Мета роботи: визначити порядок і константу швидкості реакції гідролізу етилового естеру оцтової кислоти у присутності соляної кислоти.

Реактиви:

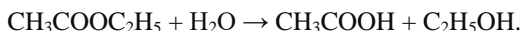
- 1) етилацетат;
- 2) 0.1 М розчин соляної кислоти;
- 3) 0.1 М розчин гідроксиду натрію;
- 4) 1 % спиртовий розчин фенолфталеїну.

Обладнання та посуд:

- 1) колби для титрування об'ємом 100 мл – 3 шт.;
- 2) мірний циліндр об'ємом 50 мл – 1 шт.;
- 3) піпетка об'ємом 2 мл – 2 шт.;
- 4) піпетка об'ємом 5 мл – 1 шт.;
- 5) колба круглодонна об'ємом 250 мл – 2 шт.;
- 6) бюретка об'ємом 25 мл – 1 шт.;
- 7) колбонагрівач – 1 шт.;
- 8) водяна баня – 1 шт.;
- 9) зворотний холодильник – 2 шт.;
- 10) годинник.

Послідовність виконання роботи

У лабораторній роботі вивчається кінетика реакції омилення етилового естеру оцтової кислоти у присутності HCl:



Контроль за перебігом процесу здійснюється шляхом титрування суміші соляної та оцтової кислот розчином лугу.

Для роботи необхідно нагріти водяну баню до температури досліду 45–65 °С та колбонагрівач до температури 80–90 °С. Приготувати робочий розчин, що складається з розчинів соляної кислоти та етилацетату. Частина робочого розчину буде використана для контролю реакції у часі (V_t), частина – для завершення реакції до кінця (V_∞) та частина – для визначення кількості соляної кислоти як каталізатора у розчині до початку реакції (V_0). Усі значення об'ємів використовуються для розрахунку константи швидкості досліджуваної реакції:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t},$$

де V_{∞} – об'єм лугу, який пішов на титрування після закінчення реакції, мл;

V_0 – об'єм лугу до початку реакції, мл;

V_t – об'єм лугу, який використано на титрування проби у часі, мл.

Приготування робочого розчину. До чистої сухої круглодонної колби № 1 (для визначення V_t) налити 50 мл розчину соляної кислоти та 2–3 мл етилацетату. Колбу закрити пробкою, розчин добре перемішати.

Для визначення V_0 з колби № 1 одразу після перемішування компонентів відібрати 2 мл проби та перенести в колбу для титрування, додати 2–3 краплі розчину фенолфталеїну. Перед цим заповнити бюретку розчином лугу, попередньо сполоснувши її робочим розчином. Відтитрувати пробу розчином лугу до моменту появи стійкого (1–2 хв) рожевого забарвлення та зафіксувати об'єм лугу, який використано на титрування (V_0).

Для того, щоб довести реакцію до кінця (для визначення V_{∞}), з колби № 1 до колби № 2 відібрати 10–15 мл робочого розчину. З'єднати колбу № 2 зі зворотним холодильником, закрити його пробкою та відкрити кран подачі води на холодильник. Потім колбу занурити до нагрітого колбонагрівача ($t = 80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$) так, щоб вміст колби повністю проінкубувався. Час занурення зафіксувати та гріти у такому режимі 1,5 години.

Одразу після відбору проб для визначення V_0 і V_{∞} з'єднати колбу № 1 зі зворотним холодильником, закрити пробкою та відкрити кран подачі води на холодильник. Потім колбу занурити до нагрітої водяної бані ($t = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$) так, щоб вміст колби повністю знаходився у бані. Час занурення зафіксувати та прийняти за початок реакції.

Через 10 хвилин розпочати відбір проб для визначення V_t . Для цього в колбу для титрування налити 20–30 мл холодної дистильованої води (охолоджена вода у колбі загальмує реакцію у даний момент часу). Від колби з розчином від'єднати холодильник (не виймаючи з водяної бані), обережно збовтати вміст колби для видалення конденсату з її стінок, піпеткою відібрати 2 мл проби та влити її у колбу для титрування, додати 2–3 краплі розчину фенолфталеїну. Час вливання прийняти як час відбору проби. Після цього колбу з розчином знов під'єднати до холодильника. Відтитрувати відібрану пробу розчином лугу до моменту появи стійкого (1–2 хв) рожевого забарвлення та зафіксувати об'єм лугу, який використано на титрування. Відбір проб продовжується протягом 60 хвилин від початку реакції, проби відбирати з інтервалом 10 хвилин.

Приготувати ще одну реакційну суміш і повторити кінетичні дослідження за температури $65\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Після закінчення відбору проб закрити кран подачі води на зворотний холодильник та дістати колбу з водяної бані.

Колбу № 2 після нагрівання протягом 1.5 години добре охолодити, відібрати пробу та титрувати за методикою, описаною вище. Титрування проводити тричі. Результати занести у таблицю 1.

Обробка результатів

Експериментальні дані та розрахунки занести до таблиць 1 і 2.

Розрахувати такі величини для кожної температури:

1) константу швидкості реакції за рівнянням:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t},$$

де V_{∞} – об'єм луку, який використано на титрування після закінчення реакції, мл;

V_0 – об'єм луку до початку реакції, мл;

V_t – об'єм луку, який використано на титрування проби у часі, мл.

2) середню константу швидкості реакції $k_{\text{сеп}}$;

Таблиця 1 – Результати дослідження за температури ____

Визначення V_t						
№ вимірювання	час від початку реакції			V_t , мл	$V_{\infty} - V_t$, мл	k , с^{-1}
	астрономічний	t , хв	t , с			
занурення		0				–
1		10				
2		20				
3		30				
4		40				
5		50				
6		60				
Визначення V_{∞}						$k_{\text{сеп}}$, с^{-1}
Етапи роботи	Час			V_{∞} , мл	$V_{\infty(\text{середнє})}$, мл	
	астрономічний	t , хв	t , с			
початок нагрівання		0				
закінчення нагрівання		90				
I титрування						
II титрування						
III титрування						

Таблиця 2 – Проміжні розрахунки для побудови графіків за температури

№ вимірювання	1	2	3	4	5	6
$\ln V_{\Delta t}$						
$\ln (V_{\infty} - V_t)$						

3) величину $\ln V_{\Delta t}$:

$$\ln V_{\Delta t} = \ln \frac{V_{\infty} - V_{t_n}}{t_n - t_{n-1}},$$

де t_n і t_{n-1} – час відбору поточної та попередньої проби.

4) побудувавши графік залежності $\ln V_{\Delta t}$ від $\ln (V_{\infty} - V_t)$, за тангенсом кута нахилу прямої знаходять псевдопорядок реакції (n) за естером;

5) з графіка залежності $\ln (V_{\infty} - V_t)$ від t за тангенсом кута нахилу графічно знаходять константу швидкості реакції k і порівнюють із середнім значенням $k_{\text{сеп}}$.

6) розрахувати енергію активації реакції E_a за рівнянням:

$$E_a = \frac{R \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1},$$

де k_1 і k_2 – константи швидкості реакції за температур T_1 і T_2 відповідно; T_1 і T_2 – температури, К;

R – універсальна газова стала (8.314 Дж/моль·К).

7) Розрахувати температурний коефіцієнт реакції γ :

$$\gamma = \exp \left[\frac{10 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} \right].$$

Завдання до роботи

1. Побудуйте графіки залежності $\ln V_{\Delta t}$ від $\ln (V_{\infty} - V_t)$; $\ln (V_{\infty} - V_t)$ від t .

2. Виконайте розрахунки констант швидкості реакції за двох температур, енергії активації та температурного коефіцієнту, псевдопорядку реакції за естером.

Контрольні питання

1. У чому полягають особливості кінетики реакції гідролізу етилацетату?
2. Яким методом вивчають кінетику реакції в цій роботі?
3. Що таке «порядок реакції», «псевдопорядок реакції»?
4. Як можна визначити порядок досліджуваної реакції за експериментальними даними?
5. Як уповільнюють реакцію гідролізу етилацетату у відібраній для аналізу пробі?
6. Які фактори впливають на величину константи швидкості та швидкість хімічної реакції?
7. Що таке каталіз? Які каталізатори можуть бути використані для проведення досліджуваної реакції?
8. Рівняння Арреніуса та його аналіз.
9. Що таке енергія активації реакції?

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

Задача 1. У реакції другого порядку з початковими концентраціями реагентів 1 моль/л за 10 хвилин після початку реакції за температури 35 °С прореагувало 20 % вихідних речовин, а за температури 55 °С для досягнення такого самого ступеню перетворення знадобилося всього 2 хвилини. Визначте константи швидкості і енергію активації цієї реакції.

Дано: $C_0 = 1$ моль/л, $t_1 = 10$ хв, $t_1 = 35$ °С, $t_2 = 2$ хв, $t_2 = 55$ °С, $\alpha = 20$ %.
 $k_1, k_2, E_a - ?$

Розв'язання:

Для реакції другого порядку у випадку, коли однакові концентрації реагентів, константа швидкості розраховується за рівнянням:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} \right).$$

На момент часу t прореагувало 20 % речовини, тобто:

$$C_x = C_0 \cdot 0.2 = 1 \cdot 0.2 = 0.2 \text{ (моль/л)}.$$

На момент часу t концентрація C_t становить: $C_t = C_0 - C_x = 1 - 0.2 = 0.8$ (моль/л).

Підставимо у рівняння:

$$k_1 = \frac{1}{t_1} \cdot \left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{10} \cdot \left(\frac{1}{0.8} - \frac{1}{1} \right) = 0.1 \cdot (1.25 - 1) = 0.025 \left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{хв}} \right);$$

$$k_2 = \frac{1}{t_2} \cdot \left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{0.8} - \frac{1}{1} \right) = 0.5 \cdot (1.25 - 1) = 0.125 \left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{хв}} \right).$$

Розраховуємо енергію активації за формулою:

$$E_a = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1} \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}.$$

Переводимо температуру у Кельвіни:

$$T_1 = 35 + 273 = 308 \text{ (К)};$$

$$T_2 = 55 + 273 = 328 \text{ (К)};$$

$$E_a = \frac{\ln \frac{0.125}{0.025} \cdot 8.314 \cdot 308 \cdot 328}{328 - 308} = \frac{1.6 \cdot 8.314 \cdot 308 \cdot 328}{20} =$$

$$= 67193 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) \text{ або } 67.2 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right).$$

Відповідь: $k_1 = 0.025$ (л/(моль·хв)), $k_2 = 0.125$ (л/(моль·хв)),
 $E_a = 67.2$ (кДж/моль).

Задача 2. У реакції першого порядку за температур 313 К, 333 К, 353 К константи швидкості дорівнюють відповідно 0.455 хв⁻¹, 0.512 хв⁻¹, 0.569 хв⁻¹. Розрахуйте значення енергії активації та значення передекспоненційного множника цієї реакції.

Дано: $T_1 = 313$ К, $k_1 = 0.455$ хв⁻¹, $T_2 = 333$ К, $k_2 = 0.512$ хв⁻¹, $T_3 = 353$ К,
 $k_3 = 0.569$ хв⁻¹.

$A, E_a - ?$

Розв'язання:

Розраховуємо енергію активації за формулою:

$$E_a = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1} \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1};$$

$$E_a = \frac{\ln \frac{0.512}{0.455} \cdot 8.314 \cdot 333 \cdot 313}{333 - 313} = \frac{0.118 \cdot 8.314 \cdot 333 \cdot 313}{20} =$$

$$= 5113.9 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) \text{ або } 5.1 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right);$$

$$E_a = \frac{\ln \frac{0.569}{0.512} \cdot 8.314 \cdot 333 \cdot 353}{353 - 333} = \frac{0.106 \cdot 8.314 \cdot 333 \cdot 353}{20} =$$

$$= 5158 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) \text{ або } 5.2 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right);$$

$$E_a = \frac{\ln \frac{0.569}{0.455} \cdot 8.314 \cdot 353 \cdot 313}{353 - 313} = \frac{0.224 \cdot 8.314 \cdot 353 \cdot 313}{40} =$$

$$= 5134.6 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) \text{ або } 5.1 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right);$$

$$E_a = \frac{5113.9 + 5158 + 5134.6}{3} = 5135.5 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) \text{ або } 5.1 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right).$$

Розраховуємо передекспоненційний множник за рівнянням Ареніуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}};$$

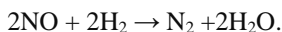
$$A = \frac{k_1}{e^{-\frac{E_a}{R \cdot T_1}}} = \frac{0.455}{e^{-\frac{5135.5}{8.314 \cdot 313}}} = \frac{0.455}{0.139} = 3.27 \text{ (хв}^{-1}\text{)};$$

$$A = \frac{k_2}{e^{-\frac{E_a}{R \cdot T_2}}} = \frac{0.512}{e^{-\frac{5135.5}{8.314 \cdot 333}}} = \frac{0.512}{0.156} = 3.28 \text{ (хв}^{-1}\text{)};$$

$$A = \frac{k_3}{e^{-\frac{E_a}{R \cdot T_3}}} = \frac{0.569}{e^{-\frac{5135.5}{8.314 \cdot 353}}} = \frac{0.569}{0.174} = 3.27 \text{ (хв}^{-1}\text{)}.$$

Відповідь: $A = 3.27 \text{ хв}^{-1}$, $E_a = 5.1 \text{ кДж/моль}$.

Задача 3. Відновлення оксиду нітрогену (II) воднем перебігає за рівнянням:



Кінетичні дані витрачання оксиду нітрогену (II) за двох температур наведено у таблиці:

$t, \text{ с}$	0	2	4	12	18	40	70
$C(\text{NO}), \text{ моль/л (100 }^\circ\text{C)}$	0.5	0.285	0.22	0.135	0.113	0.077	0.058
$C(\text{NO}), \text{ моль/л (220 }^\circ\text{C)}$	0.5	0.121	0.086	0.05	0.041	0.028	0.021

Визначте порядок реакції, константи швидкості та енергію активації реакції. Яка частка оксиду нітрогену (II) перетворюється у продукти через 10 хвилин після початку реакції за температури 100°C .

Розв'язання:

Для того, щоб визначити порядок реакції, спочатку треба знайти середні швидкості:

$$v_1 = \frac{C_1 - C_0}{t_1 - t_0} = \left| \frac{0.285 - 0.5}{2 - 0} \right| = 0.1075 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right);$$

$$v_2 = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \left| \frac{0.220 - 0.285}{4 - 2} \right| = 0.0325 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right);$$

$$v_3 = \frac{C_3 - C_2}{t_3 - t_2} = \left| \frac{0.135 - 0.220}{12 - 4} \right| = 0.0106 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right);$$

$$v_4 = \frac{C_4 - C_3}{t_4 - t_3} = \left| \frac{0.113 - 0.135}{18 - 12} \right| = 0.0037 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right);$$

$$v_5 = \frac{C_5 - C_4}{t_5 - t_4} = \left| \frac{0.077 - 0.113}{40 - 18} \right| = 0.0016 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right);$$

$$v_6 = \frac{C_6 - C_5}{t_6 - t_5} = \left| \frac{0.058 - 0.077}{70 - 40} \right| = 0.00063 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right).$$

Розрахуємо логарифми швидкості і концентрації:

$$\ln v_1 = -2.23, \ln v_2 = -3.43, \ln v_3 = -4.55, \ln v_4 = -5.60, \ln v_5 = -6.44, \\ \ln v_6 = -7.37;$$

$$\ln C_1 = \ln 0.5 - 0.69, \ln C_2 = \ln 0.285 = -1.26, \ln C_3 = \ln 0.22 = -1.51, \\ \ln C_4 = \ln 0.135 = -2.00, \ln C_5 = \ln 0.113 = -2.18, \ln C_6 = \ln 0.077 = -2.56.$$

Розрахуємо порядок реакції:

$$n_1 = \frac{\ln v_2 - \ln v_1}{\ln C_2 - \ln C_1} = \frac{-3.43 + 2.23}{-1.26 + 0.69} = \frac{-1.20}{-0.56} = 2.13;$$

$$n_2 = \frac{\ln v_3 - \ln v_2}{\ln C_3 - \ln C_2} = \frac{-4.55 + 3.43}{-1.26 + 1.51} = \frac{-1.12}{-0.26} = 4.33;$$

$$n_3 = \frac{\ln v_4 - \ln v_3}{\ln C_4 - \ln C_3} = \frac{-5.6 + 4.55}{-2 + 1.51} = \frac{-1.05}{-0.49} = 2.16;$$

$$n_4 = \frac{\ln v_5 - \ln v_4}{\ln C_5 - \ln C_4} = \frac{-6.44 + 5.6}{-2.18 + 2} = \frac{-0.84}{-0.18} = 4.71;$$

$$n_5 = \frac{\ln v_6 - \ln v_5}{\ln C_6 - \ln C_5} = \frac{-7.37 + 6.44}{-2.56 + 2.18} = \frac{-0.93}{-0.38} = 2.43;$$

$$n = \frac{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5}{5} = \frac{2.13 + 4.33 + 2.16 + 4.71 + 2.43}{5} = 3.15.$$

Будемо вважати, що це реакція третього порядку.

Порядок для цієї реакції за іншої температури повинен теж наближатися до третього.

Перевіримо:

$$v_1 = \frac{C_1 - C_0}{t_1 - t_0} = \left| \frac{0.121 - 0.5}{2 - 0} \right| = 0.1895 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right);$$

$$v_2 = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \left| \frac{0.086 - 0.121}{4 - 2} \right| = 0.0175 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right);$$

$$v_3 = \frac{C_3 - C_2}{t_3 - t_2} = \left| \frac{0.05 - 0.086}{12 - 4} \right| = 0.0045 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right);$$

$$v_4 = \frac{C_4 - C_3}{t_4 - t_3} = \left| \frac{0.041 - 0.05}{18 - 12} \right| = 0.0015 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right);$$

$$v_5 = \frac{C_5 - C_4}{t_5 - t_4} = \left| \frac{0.028 - 0.041}{40 - 18} \right| = 0.00059 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right);$$

$$v_6 = \frac{C_6 - C_5}{t_6 - t_5} = \left| \frac{0.021 - 0.028}{70 - 40} \right| = 0.00023 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right).$$

Розрахуємо логарифми швидкості і концентрації:

$$\ln v_1 = -1.66, \ln v_2 = -4.05, \ln v_3 = -5.4, \ln v_4 = -6.5, \ln v_5 = -7.43, \\ \ln v_6 = -8.36;$$

$$\ln C_1 = \ln 0.5 = -0.69, \ln C_2 = \ln 0.121 = -2.11, \ln C_3 = \ln 0.086 = -2.45, \\ \ln C_4 = \ln 0.05 = -3.00, \ln C_5 = \ln 0.041 = -3.19, \ln C_6 = \ln 0.028 = -3.58.$$

Розрахуємо порядок реакції:

$$n_1 = \frac{\ln v_2 - \ln v_1}{\ln C_2 - \ln C_1} = \frac{-4.05 + 1.66}{-2.11 + 0.69} = \frac{-2.38}{-1.42} = 1.67;$$

$$n_2 = \frac{\ln v_3 - \ln v_2}{\ln C_3 - \ln C_2} = \frac{-5.4 + 4.05}{-2.45 + 2.11} = \frac{-1.36}{-0.34} = 3.98;$$

$$n_3 = \frac{\ln v_4 - \ln v_3}{\ln C_4 - \ln C_3} = \frac{-6.5 + 5.4}{-3 + 2.45} = \frac{-1.1}{-0.54} = 2.03;$$

$$n_4 = \frac{\ln v_5 - \ln v_4}{\ln C_5 - \ln C_4} = \frac{-7.43 + 6.5}{-3.19 + 3} = \frac{-0.93}{-0.2} = 4.7;$$

$$n_5 = \frac{\ln v_6 - \ln v_5}{\ln C_6 - \ln C_5} = \frac{-8.36 + 7.43}{-3.58 + 3.19} = \frac{-0.93}{-0.38} = 2.43;$$

$$n = \frac{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5}{5} = \frac{1.67 + 3.98 + 2.03 + 4.7 + 2.43}{5} = 2.96.$$

Реакція третього порядку.

Визначимо константу швидкості за формулою:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{C_t^2} - \frac{1}{C_0^2} \right).$$

Розрахуємо константу швидкості за температури 100 °С:

$$k_1 = \frac{1}{t_1} \cdot \left(\frac{1}{C_{t_1}^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{0.081} - \frac{1}{0.25} \right) = 0.5 \cdot (12.31 - 4) = 4.16 \left(\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \right);$$

$$k_2 = \frac{1}{t_2} \cdot \left(\frac{1}{C_{t_2}^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{1}{0.048} - \frac{1}{0.25} \right) = 0.25 \cdot (20.66 - 4) = 4.17 \left(\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \right);$$

$$k_3 = \frac{1}{t_3} \cdot \left(\frac{1}{C_{t_3}^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = \frac{1}{12} \cdot \left(\frac{1}{0.018} - \frac{1}{0.25} \right) = 0.083 \cdot (54.87 - 4) = 4.24 \left(\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \right);$$

$$k_4 = \frac{1}{t_4} \cdot \left(\frac{1}{C_{t_4}^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = \frac{1}{18} \cdot \left(\frac{1}{0.013} - \frac{1}{0.25} \right) = 0.056 \cdot (78.31 - 4) = 4.13 \left(\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \right);$$

$$k_5 = \frac{1}{t_5} \cdot \left(\frac{1}{C_{t_5}^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = \frac{1}{40} \cdot \left(\frac{1}{0.0059} - \frac{1}{0.25} \right) = 0.025 \cdot (168.66 - 4) = 4.12 \left(\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \right);$$

$$k_6 = \frac{1}{t_6} \cdot \left(\frac{1}{C_{t_6}^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = \frac{1}{70} \cdot \left(\frac{1}{0.0034} - \frac{1}{0.25} \right) = 0.014 \cdot (297.27 - 4) = 4.19 \left(\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \right).$$

Середня константа швидкості k_1 за температури 100 °С:

$$k_1 = \frac{4.16 + 4.17 + 4.24 + 4.13 + 4.12 + 4.19}{6} = 4.17 \left(\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \right).$$

Розрахуємо константу швидкості за температури 220 °С:

$$k_1 = \frac{1}{t_1} \cdot \left(\frac{1}{C_{t_1}^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{0.015} - \frac{1}{0.25} \right) = 0.5 \cdot (68.3 - 4) = 32.15 \left(\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \right);$$

$$k_2 = \frac{1}{t_2} \cdot \left(\frac{1}{C_{t_2}^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{1}{0.0074} - \frac{1}{0.25} \right) = 0.25 \cdot (135.2 - 4) = 32.8 \left(\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \right);$$

$$k_3 = \frac{1}{t_3} \cdot \left(\frac{1}{C_{t_3}^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = \frac{1}{12} \cdot \left(\frac{1}{0.0025} - \frac{1}{0.25} \right) = 0.083 \cdot (400 - 4) = 33 \left(\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \right);$$

$$k_4 = \frac{1}{t_4} \cdot \left(\frac{1}{C_{t_4}^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = \frac{1}{18} \cdot \left(\frac{1}{0.0017} - \frac{1}{0.25} \right) = 0.056 \cdot (594.9 - 4) = 32.83 \left(\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \right);$$

$$k_5 = \frac{1}{t_5} \cdot \left(\frac{1}{C_{t_5}^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = \frac{1}{40} \cdot \left(\frac{1}{0.00078} - \frac{1}{0.25} \right) = 0.025 \cdot (1275.5 - 4) =$$

$$= 31.79 \left(\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \right);$$

$$k_6 = \frac{1}{t_6} \cdot \left(\frac{1}{C_{t_6}^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = \frac{1}{70} \cdot \left(\frac{1}{0.00044} - \frac{1}{0.25} \right) = 0.014 \cdot (2267.6 - 4) =$$

$$= 32.34 \left(\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \right).$$

Середня константа швидкості k_2 за температури 220 °С:

$$k_2 = \frac{32.15 + 32.8 + 33 + 32.83 + 31.79 + 32.34}{6} = 32.48 \left(\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \right).$$

Переводимо температуру у Кельвіни:

$$T_1 = 100 + 273 = 373 \text{ (K)};$$

$$T_2 = 220 + 273 = 493 \text{ (K)}.$$

Розраховуємо енергію активації за формулою:

$$E_a = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1} \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1};$$

$$E_a = \frac{\ln \frac{32.48}{4.17} \cdot 8.314 \cdot 493 \cdot 373}{493 - 373} = \frac{2.05 \cdot 8.314 \cdot 493 \cdot 373}{120} = 26166.8 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) \text{ або } 26.2 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right).$$

Виражаємо концентрацію аміаку, що залишилась через 10 хвилин після початку реакції за температури 100 °С:

Переводимо хвилини у секунди.

$$k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{c_t^2} - \frac{1}{c_0^2} \right), \quad k \cdot t = \frac{1}{c_t^2} - \frac{1}{c_0^2}, \quad \frac{1}{c_t^2} = k \cdot t + \frac{1}{c_0^2};$$

$$\frac{1}{c_t^2} = 4.17 \cdot 600 + \frac{1}{0.25} = 2502 + 4 = 2506 \left(\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2} \right);$$

$$c_t^2 = \frac{1}{2506} = 0.0004 \left(\frac{\text{моль}^2}{\text{л}^2} \right);$$

$$c_t = \sqrt{0.0004} = 0.02 \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right).$$

Частка оксиду нітрогену (II), що перетворилась на продукти за 10 хвилин:

$$C = 0.5 - 0.02 = 0.48 \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right);$$

$$W = \frac{0.48}{0.5} * 100\% = 96 \text{ \%}.$$

Відповідь: $k_1 = 4.17 \text{ (л}^2/\text{(моль}^2 \cdot \text{с))}$, $k_2 = 32.48 \text{ (л}^2/\text{(моль}^2 \cdot \text{с))}$,
 $E_a = 26.2 \text{ кДж/моль}$, $n = 3$, $W = 96 \text{ \%}$.

ЗАДАЧІ

1. У реакції першого порядку за 20 хвилин після початку реакції за температури 125 °С прореагувало 60 % вихідної речовини, а за температури 145 °С для досягнення такого самого ступеня перетворення знадобилося всього 5,5 хвилини. Визначте константи швидкості і енергію активації цієї реакції.

2. Для реакції $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ константа швидкості за температури 986 К дорівнює 6.72 л/(моль хв), а за температури 1 165 К дорівнює 977 л/(моль хв). Розрахуйте енергію активації і константу швидкості за температури 1 053 К.

3. Розкладання пероксинітриту перебігає у середовищі азоту за рівнянням: $\text{CH}_2\text{ClOONO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{ClOO} + \text{NO}_2$. Константа швидкості цієї реакції за температури 298 К дорівнює 0.55 c^{-1} , а за температури 338 К дорівнює 46.2 c^{-1} . Розрахуйте значення енергії активації та передекспоненційний множник цієї реакції.

4. Константа швидкості реакції розкладання ізопропілового спирту на ванадієвому каталізаторі за температури 95 °С дорівнює 3.75 c^{-1} , а за температури 125 °С дорівнює $12,54 \text{ c}^{-1}$. Розрахуйте значення енергії активації та передекспоненційний множник цієї реакції у зазначеному інтервалі температур.

5. Для реакції другого порядку з початковими концентраціями реагентів 1.2 моль/л і 300 К за підвищення температури на 50 °С час досягнення ступеня перетворення речовин 60 % змінився з 40 до 10 хвилин. Розрахуйте величину енергії активації та значення передекспоненційного множника цієї реакції.

6. У реакції першого порядку за температур 613 К, 633 К, 653 К константи швидкості дорівнюють відповідно 1.183 хв^{-1} , 1.351 хв^{-1} , 1.556 хв^{-1} . Розрахуйте значення енергії активації та значення передекспоненційного множника цієї реакції.

7. Константи швидкості другого порядку дорівнюють: за температури 302 °С $k_1 = 4.75 \text{ л/(моль хв)}$, за температури 374 °С $k_2 = 18.8 \text{ л/(моль хв)}$. Визначте значення енергії активації та значення передекспоненційного множника цієї реакції. Розрахуйте константу швидкості за температури 500 °С.

8. У реакції першого порядку через 50 хвилин після початку реакції за температури 35 °С прореагувало 80 % вихідної речовини, а за температури

115 °С для досягнення такого самого ступеня перетворення знадобилося всього 10 хвилин. Визначте константи швидкості і енергію активації цієї реакції.

9. Для реакції $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ константа швидкості за температури 1 035 К дорівнює 2.52 л/(моль·с), а за температури 1 055 К дорівнює 5.34 л/(моль·с). Розрахуйте енергію активації і константу швидкості за температури 1 075 К.

10. Утворення оцтової кислоти з оцтового ангідриду протікає за реакцією $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}$. Константа швидкості цієї реакції за температури 398 К дорівнює 1.21 с^{-1} , а за температури 458 К дорівнює 6.25 с^{-1} . Розрахуйте значення енергії активації та передекспоненційний множник цієї реакції.

11. Для реакції розкладання диметилового ефіру:

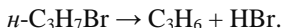


Кінетичні дані за двох температур наведено у таблиці:

<i>t</i> , хв	0	3	7	15	30	60
<i>C</i> (CH ₃ OCH ₃), моль/л (27 °С)	3.0	2.97	2.93	2.85	2.70	2.40
<i>C</i> (CH ₃ OCH ₃), моль/л (77 °С)	3.0	2.71	2.33	1.57	0.13	–

Визначте порядок реакції, константи швидкості та енергію активації реакції. Яка частка CH₃OCH₃ перетворюється у продукти через 40 хвилин за 27 °С?

12. Досліджено розпад *n*-бромистого пропілу за двох температур:

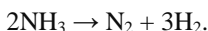


Кінетичні дані наведено у таблиці:

<i>t</i> , с	0	5	10	15	20	25
<i>C</i> (<i>n</i> -C ₃ H ₇ Br), моль/л (55 °С)	0.8	0.456	0.352	0.216	0.181	0.123
<i>C</i> (<i>n</i> -C ₃ H ₇ Br), моль/л (85 °С)	0.8	0.194	0.138	0.080	0.066	0.045

Визначте порядок реакції, константи швидкості та енергію активації цієї реакції.

13. Реакція розкладання аміаку на гарячому вольфрамовому дроті перебігає за рівнянням:

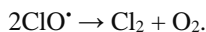


Кінетичні дані за двох температур наведено у таблиці:

<i>t</i> , хв	0	2	4	6	8	10	12
<i>C</i> (NH ₃), моль/л (85 °С)	1.0	0.57	0.44	0.27	0.226	0.154	0.116
<i>C</i> (NH ₃), моль/л (125 °С)	1.0	0.242	0.172	0.1	0.082	0.056	0.042

Визначте порядок реакції, константи швидкості, час напіврозпаду та енергію активації.

14. Радикал ClO• швидко розпадається внаслідок реакції:



Кінетичні дані за двох температур наведено у таблиці:

<i>t</i> , с	0	3	6	9	12	15	18
<i>C</i> (ClO•), моль/л (30 °С)	3.0	1.710	1.320	0.810	0.678	0.462	0.348
<i>C</i> (ClO•), моль/л (70 °С)	3.0	0.726	0.516	0.300	0.246	0.168	0.126

Визначте порядок реакції, константи швидкості та енергію активації реакції. Яка частка ClO• перетворюється у продукти через 5 секунд за температури 30 °С.

15. Утворення оцтової кислоти з оцтового ангідриду можливе за реакцією:

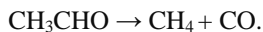


Кінетичні дані витрачання оцтового ангідриду за двох температур наведено у таблиці:

<i>t</i> , хв	0	6	12	18	24	30	36
<i>C</i> (CH ₃ CO) ₂ O), моль/л (70 °С)	1.5	0.855	0.66	0.405	0.339	0.231	0.174
<i>C</i> (CH ₃ CO) ₂ O), моль/л (90 °С)	1.5	0.363	0.258	0.15	0.123	0.084	0.063

Визначте порядок реакції, константи швидкості та енергію активації реакції. Яка частка оцтового ангідриду перетворюється у оцтову кислоту через 20 хвилин за температури 90 °С.

16. Досліджено кінетику розпаду ацетальдегіду за реакцією:

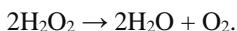


Кінетичні дані витрачання ацетальдегіду за двох температур наведено у таблиці:

<i>t</i> , с	0	720	1 440	2 160	2 880	3 600	4 320
<i>C</i> (CH ₃ CHO), моль/л (70 °С)	2.1	1.197	0.924	0.567	0.475	0.323	0.244
<i>C</i> (CH ₃ CHO), моль/л (100 °С)	2.1	0.508	0.361	0.210	0.172	0.118	0.088

Визначте порядок реакції, константи швидкості та енергію активації реакції. Яка частка ацетальдегіду перетворюється у продукти через 30 хвилин після початку реакції за температури 70 °С.

17. Під час розкладання пероксиду водню у присутності колоїдного срібла кисень виділяється за реакцією:

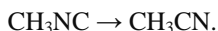


Кінетичні дані витрачання пероксиду водню за двох температур наведено у таблиці:

<i>t</i> , с	0	60	120	180	240	300	360
<i>C</i> (H ₂ O ₂), моль/л (25 °С)	0.60	0.342	0.264	0.162	0.136	0.092	0.070
<i>C</i> (H ₂ O ₂), моль/л (55 °С)	0.60	0.145	0.103	0.060	0.049	0.034	0.025

Визначте порядок реакції, константи швидкості та енергію активації реакції. Яка частка пероксиду водню перетворюється у продукти через 200 секунд після початку реакції за температури 55 °С?

18. Ізомеризація метилізоціаніду відбувається за реакцією:

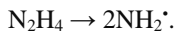


Кінетичні дані витрачання метилізоціаніду за двох температур наведено у таблиці:

<i>t</i> , с	0	10	20	30	40	50	60
<i>C</i> (CH ₃ NC), моль/л (150 °С)	5.0	2.85	2.2	1.35	1.13	0.77	0.58
<i>C</i> (CH ₃ NC), моль/л (180 °С)	5.0	1.21	0.86	0.5	0.41	0.28	0.21

Визначте порядок реакції, константи швидкості та енергію активації реакції. Яка частка метилізоціаніду перетворюється у продукти через 25 секунд після початку реакції за температури 150 °С?

19. Розкладання N_2H_4 відбувається за реакцією:

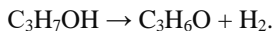


Кінетичні дані витрачання N_2H_4 за двох температур наведено у таблиці:

<i>t</i> , с	0	600	900	1 200	1 500	1 800	2 100
<i>C</i> (N_2H_4), моль/л (100 °С)	1	0.898	0.855	0.806	0.769	0.735	0.71
<i>C</i> (N_2H_4), моль/л (250 °С)	1	0.746	0.658	0.592	0.541	0.49	0.458

Визначте порядок реакції, константи швидкості та енергію активації реакції. Яка частка N_2H_4 перетворюється у продукти через 17 хвилин після початку реакції за температури 250 °С?

20. Розкладання ізопропілового спирту на ванадієвому каталізаторі відбувається за реакцією:



Кінетичні дані витрачання ізопропілового спирту за двох температур наведено у таблиці:

<i>t</i> , с	0	400	600	800	1 000	1 200	1 400
<i>C</i> (C_3H_7OH), моль/л (110 °С)	0.8	0.718	0.684	0.645	0.615	0.588	0.568
<i>C</i> (C_3H_7OH), моль/л (160 °С)	0.8	0.597	0.526	0.474	0.433	0.392	0.366

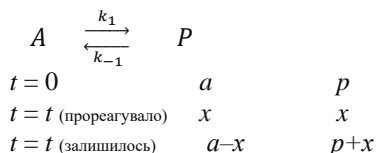
Визначте порядок реакції, константи швидкості та енергію активації реакції. Яка частка C_3H_7OH перетворюється у продукти через 2 хвилини після початку реакції за температури 110 °С?

5. КІНЕТИКА СКЛАДНИХ РЕАКЦІЙ

Складними є такі реакції, у яких у системі одночасно перебігають мінімум дві реакції за участю однакових реагуючих речовин. У цьому розділі розглянемо оборотні, послідовні і паралельні реакції.

5.1. Оборотні реакції першого порядку

До них належать, зокрема, реакції ізомеризації. Цей тип реакцій можна описати схемою:



Позначимо k_1 – константа швидкості прямої реакції, k_{-1} – константа швидкості зворотної реакції.

З урахуванням раніше прийнятих позначень та принципу незалежності перебігу хімічних реакцій можна записати вираз для швидкості оборотної реакції (5.1).

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}(p + x); \quad (5.1)$$

Розкриємо дужки:

$$\frac{dx}{dt} = k_1a - k_1x - k_{-1}p - k_{-1}x.$$

Винесемо за дужки x і отримаємо вираз (5.2):

$$\frac{dx}{dt} = k_1a - k_{-1}p - x(k_1 + k_{-1}). \quad (5.2)$$

Помножимо і розділимо різницю $(k_1a - k_{-1}p)$ у виразі (5.2) на $(k_1 + k_{-1})$:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1a - k_{-1}p}{k_1 + k_{-1}}(k_1 + k_{-1}) - x(k_1 + k_{-1}).$$

Винесемо $(k_1 + k_{-1})$ за дужки і отримаємо рівняння (5.3):

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \left(\frac{k_1 a - k_{-1} p}{k_1 + k_{-1}} - x \right). \quad (5.3)$$

Особливістю оборотних реакцій є те, що вони перебігають до встановлення стану рівноваги, за якого швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної реакції. Такий стан настає за $t = t_\infty$. У цей момент часу концентрація речовини $x = x_\infty$, а швидкість реакції дорівнює нулю через те, що вона є різницею швидкостей прямої і зворотної реакції.

$$(k_1 + k_{-1}) \left(\frac{k_1 a - k_{-1} p}{k_1 + k_{-1}} - x_\infty \right) = 0;$$

$$\frac{k_1 a - k_{-1} p}{k_1 + k_{-1}} = x_\infty.$$

Диференціальне рівняння швидкості реакції (5.3) набуває вигляду (5.4):

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(x_\infty - x). \quad (5.4)$$

Розділюємо змінні у рівнянні (5.4) і отримуємо вираз (5.5):

$$\frac{dx}{x_\infty - x} = (k_1 + k_{-1}) dt. \quad (5.5)$$

Інтегруємо обидві частини рівняння (5.5) у межах від 0 до t та від 0 до x , виносячи сталу $(k_1 + k_{-1})$ за знак інтегралу:

$$\int_0^x \frac{dx}{x_\infty - x} = (k_1 + k_{-1}) \int_0^t dt. \quad (5.6)$$

Для інтегрування використовуємо формулу:

$$\int \frac{dx}{ax + b} = \frac{1}{a} \ln|ax + b|.$$

Отримуємо після інтегрування рівняння (5.6):

$$-\ln(x_\infty - x) \Big|_0^x = (k_1 + k_{-1}) t \Big|_0^t;$$

$$-\ln(x_\infty - x) + \ln a = (k_1 + k_{-1})(t - 0);$$

$$\ln x_\infty - \ln(x_\infty - x) = (k_1 + k_{-1}) t.$$

Використовуючи формулу: $\ln a - \ln b = \ln \frac{a}{b}$ і отримуємо вираз (5.7):

$$\ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} = (k_1 + k_{-1})t. \quad (5.7)$$

Можемо визначити суму констант швидкості прямої і зворотної реакцій:

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x}. \quad (5.8)$$

Отже, внаслідок прямого кінетичного експерименту можливо визначити суму констант швидкостей прямої і зворотної реакцій.

Для роздільного визначення цих констант зазвичай проводять вимірювання (або розрахунок на підставі термодинамічних даних для учасників реакції) константи рівноваги реакції за температури експерименту. Відповідно до закону діючих мас, для розглянутої оборотної реакції константа рівноваги K може бути представлена у вигляді виразу (5.10).

$$K = \frac{C(A)_{\text{рівн}}}{C(P)_{\text{рівн}}} = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (5.10)$$

Типові кінетичні криві для реакції типу $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} P$ наведені на рисунку 5.1.

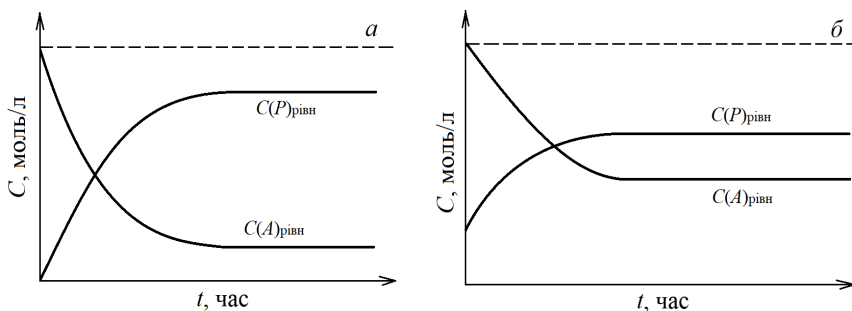


Рисунок 5.1 – Кінетичні криві для оборотної реакції першого порядку:

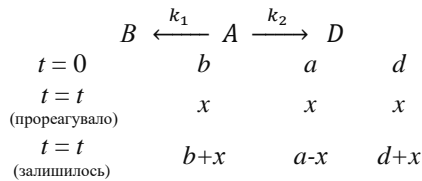
а) $C_{0P} = 0$; б) $C_{0P} \neq 0$

Отже, якщо у певний момент часу буде експериментально визначено відношення концентрацій продуктів реакції, розв'язання системи рівнянь (5.11) дасть змогу знайти константи окремо.

$$\begin{cases} k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}; \\ \frac{C(A)_{\text{рівн}}}{C(P)_{\text{рівн}}} = \frac{k_1}{k_{-1}}. \end{cases} \quad (5.11)$$

5.2. Паралельні (конкуруючі) реакції

Цей тип реакцій розглянемо на прикладі простої схеми, що складається з двох необоротних реакцій першого порядку, які перебігають одночасно. Розглянемо випадок коли у початковий момент часу продукти реакції B і D присутні у реакційній суміші.



З урахуванням принципу незалежності перебігу хімічних реакцій основний постулат хімічної кінетики запишемо у вигляді (5.12):

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x). \quad (5.12)$$

Винесемо $(k_1 + k_2)$ за дужки:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x). \quad (5.13)$$

Розділюємо змінні:

$$\frac{dx}{a - x} = (k_1 + k_2)dt. \quad (5.14)$$

Інтегруємо обидві частини рівняння (5.14) у межах від 0 до t та від 0 до x , виносимо сталу $(k_1 + k_2)$ за знак інтегралу:

$$\int_0^x \frac{dx}{a - x} = (k_1 + k_2) \int_0^t dt. \quad (5.15)$$

Для інтегрування використовуємо формулу:

$$\int \frac{dx}{ax + b} = \frac{1}{a} \ln|ax + b|.$$

Отримуємо після інтегрування:

$$\begin{aligned} -\ln(a - x) \Big|_0^x &= (k_1 + k_2)t \Big|_0^t; \\ -\ln(a - x) + \ln a &= (k_1 + k_2)(t - 0); \\ \ln a - \ln(a - x) &= (k_1 + k_2)t. \end{aligned}$$

Використовуючи формулу: $\ln a - \ln b = \ln \frac{a}{b}$, отримуємо вираз (5.16):

$$\ln \frac{a}{a - x} = (k_1 + k_2)t. \quad (5.16)$$

Можемо визначити суму констант швидкості прямої і зворотної реакції за рівнянням (5.17):

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}. \quad (5.17)$$

Як і у випадку необоротної реакції першого порядку, концентрація вихідної речовини зменшується по експоненті. Також по експоненті зростає і сумарна концентрація продуктів реакції. Відповідні кінетичні криві зображено на рисунку 5.2.

Для того, щоб знайти константи швидкості k_1 і k_2 окремо, необхідно враховувати, що у будь-який момент часу t відношення концентрацій продуктів реакції буде величиною постійною і дорівнюватиме відношенню констант швидкості реакцій (рівняння (5.18)):

$$\frac{C(B)}{C(D)} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (5.18)$$

Отже, якщо у певний момент часу t буде експериментально визначено відношення концентрацій продуктів реакцій (5.18), розв'язання системи рівнянь (5.19) дасть змогу знайти константи окремо.

$$\begin{cases} k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}; \\ \frac{C(B)}{C(D)} = \frac{k_1}{k_2}. \end{cases} \quad (5.19)$$

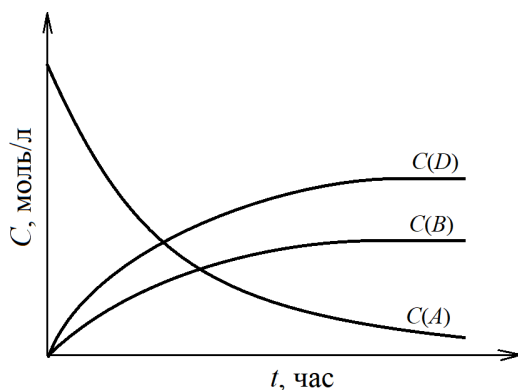


Рисунок 5.2 – Кінетичні криві для паралельної реакції першого порядку

Зауваження 1. Для паралельної реакції, що є сукупністю трьох необоротних реакцій першого порядку, можна записати рівняння (5.20):

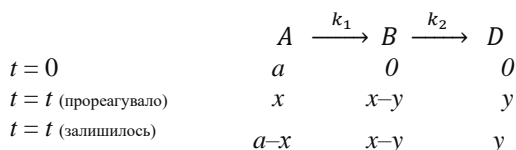
$$k_1 + k_2 + k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}. \quad (5.20)$$

Зауваження 2. Якщо паралельні реакції є бімолекулярними, то відповідне кінетичне рівняння (5.21) буде нагадувати рівняння, отримане для необоротної реакції другого порядку:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}. \quad (5.21)$$

5.3. Послідовні реакції

Такі реакції зустрічається досить часто, оскільки більшість хімічних процесів перебігає через утворення проміжних продуктів. Розглянемо цей тип реакцій на прикладі двостадійної, обидві стадії якої є реакціями першого порядку з константами швидкості k_1 і k_2 , відповідно. Розглянемо випадок, коли концентрації продуктів B і D дорівнюють нулю:



Відповідно до принципу незалежності перебігу хімічних реакцій, можна записати диференціальні рівняння (5.22)–(5.24) для швидкості реакції через зміни концентрації будь-якого з її учасників:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x); \quad (5.22)$$

$$\frac{d(x - y)}{dt} = k_1(a - x) - k_2(x - y); \quad (5.23)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(x - y). \quad (5.24)$$

Із трьох диференціальних рівнянь незалежними є тільки два перші, розв'язання яких дасть залежності концентрацій речовин A і B від часу. Знаючи ці концентрації, можна обчислити концентрацію продукту D з рівняння матеріального балансу (5.25):

$$C(A) + C(B) + C(D) = C_0(A). \quad (5.25)$$

Реагент A витрачається за реакцією першого порядку, тому після інтегрування диференціального рівняння $\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)$ отримаємо вираз (5.26) для константи швидкості реакції:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}. \quad (5.26)$$

Концентрація реагенту A у будь-який момент часу, що позначена у нашому випадку $(a - x)$, може бути розрахована за формулами (5.27) і (5.28):

$$\ln(a - x) = \ln a - k_1 t; \quad (5.27)$$

$$(a - x) = a \cdot e^{-k_1 t}. \quad (5.28)$$

Підставивши вираз для розрахунку концентрації реагенту A у диференційне рівняння (5.23), отримаємо вираз (5.29):

$$\frac{d(x - y)}{dt} = k_1 a e^{-k_1 t} - k_2(x - y). \quad (5.29)$$

Це диференційне рівняння є неоднорідним. Будемо розв'язувати його методом варіації сталої. Для цього потрібно спочатку знайти розв'язання відповідного однорідного рівняння (5.30):

$$\frac{d(x-y)}{dt} = -k_2(x-y). \quad (5.30)$$

Цей вираз є диференціальним рівнянням першого порядку, тому можна виразити концентрацію проміжної сполуки B (позначена у нашому випадку $(x-y)$) у вигляді рівняння (5.31):

$$(x-y) = G \cdot e^{-k_2 t}, \quad (5.31)$$

де G – стала, яка під час розв’язання звичайних однорідних рівнянь визначається з початкових умов.

У методі варіації сталої приймається, що G є функцією часу, $G = G(t)$, тобто $(x-y) = G(t) \cdot e^{-k_2 t}$.

Функцію $G(t)$ розраховуємо, підставляючи вираз $(x-y) = G(t) \cdot e^{-k_2 t}$ у неоднорідне рівняння (5.23), і отримуємо вираз (5.32):

$$\frac{d(G(t) \cdot e^{-k_2 t})}{dt} = k_1 a e^{-k_1 t} - k_2 (G(t) \cdot e^{-k_2 t}). \quad (5.32)$$

Знаходячи добуток лівої частини рівняння (5.32) за правилом диференціювання добутку функцій, отримуємо вираз (5.33):

$$\frac{dG(t)}{dt} \cdot k_2 e^{-k_2 t} - (G(t) \cdot k_2 e^{-k_2 t}) = k_1 a e^{-k_1 t} - k_2 (G(t) \cdot e^{-k_2 t}). \quad (5.33)$$

Скорочуючи однакові доданки у лівій і правій частинах рівняння (5.33), отримуємо рівняння (5.34):

$$\frac{dG(t)}{dt} \cdot e^{-k_2 t} = k_1 a e^{-k_1 t}. \quad (5.34)$$

У випадку, якщо $k_2 \neq k_1$, отримуємо вираз (5.35):

$$\frac{dG(t)}{dt} = \frac{k_1 a e^{-k_1 t}}{e^{-k_2 t}} = k_1 a \frac{e^{-k_1 t}}{e^{-k_2 t}} = k_1 a e^{(k_2 - k_1)t}. \quad (5.35)$$

Розділяємо змінні і отримуємо рівняння (5.36):

$$dG(t) = k_1 a e^{(k_2 - k_1)t} dt. \quad (5.36)$$

Розв’язання диференціального рівняння знаходиться інтегруванням рівняння (5.36):

$$G(t) = \int_0^t k_1 a e^{(k_2 - k_1)t} dt = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} - \frac{k_1 a}{k_2 - k_1}. \quad (5.37)$$

Підставляємо отриманий вираз (5.37) у рівняння (5.31) і отримаємо:

$$\begin{aligned} (x - y) &= \left(\frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} - \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \right) e^{-k_2 t}; \\ (x - y) &= \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \cdot \frac{e^{-k_1 t}}{e^{-k_2 t}} \cdot e^{-k_2 t} - \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}; \\ (x - y) &= \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \end{aligned} \quad (5.38)$$

Отже з урахуванням рівняння матеріального балансу (5.25) отримаємо вираз (5.39) для визначення концентрації продукту D :

$$C(D) = C_0(A) - C(A) - C(B). \quad (5.39)$$

Концентрація продукту D позначена в нашому випадку (y). Підставляємо вирази (5.28) і (5.38) у рівняння (5.39), запишемо:

$$\begin{aligned} y &= a - a e^{-k_1 t} - \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}); \\ y &= a \cdot \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right). \end{aligned} \quad (5.40)$$

Отже, залежність концентрацій від часу для учасників послідовної реакції описується такими виразами (5.41)–(5.43):

$$C(A) = C_0(A) \cdot e^{-k_1 t}; \quad (5.41)$$

$$C(B) = C_0(A) \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}); \quad (5.42)$$

$$C(D) = C_0(A) \cdot \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right). \quad (5.43)$$

Типові кінетичні криві для послідовних реакцій зображено на рисунку 5.3.

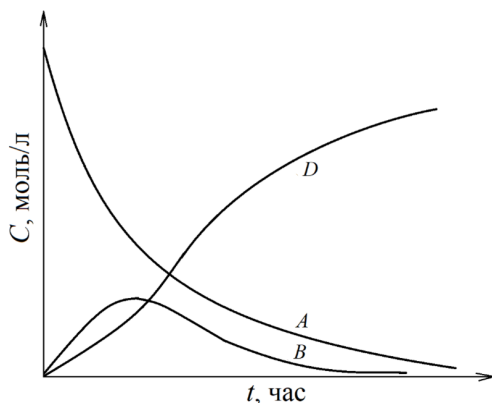


Рисунок 5.3 – Кінетичні криві учасників послідовної реакції $A \rightarrow B \rightarrow D$.

$$C_0(A) = 1 \text{ моль/л}, C_0(B) = 0 \text{ моль/л}, C_0(D) = 0 \text{ моль/л}$$

Розглянемо випадок, коли константа швидкості другої реакції k_2 більша від константи швидкості першої реакції k_1 . Для визначення концентрації проміжної речовини B , якщо $k_2 > k_1$, то, починаючи з деякого моменту часу t , буде виконуватись нерівність $e^{-k_1 t} \gg e^{-k_2 t}$, тому у рівнянні (5.42) можемо знехтувати доданком $e^{-k_2 t}$, тому що його величина є маленькою, порівняно з $e^{-k_1 t}$. Перепишемо рівняння (5.42) і отримаємо вираз (5.44):

$$C(B) \cong C_0(A) \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 t}. \quad (5.44)$$

Підставимо вираз (5.41) у (5.44) і отримаємо:

$$C(B) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C(A). \quad (5.45)$$

Якщо $k_2 \gg k_1$, то у знаменнику можна знехтувати k_1 , порівнянні з k_2 , у виразі (5.45) і переписати у вигляді:

$$C(B) \cong \frac{k_1}{k_2} C(A). \quad (5.46)$$

Якщо у виразі (5.31) $k_2 = k_1 = k$, перепишемо його у вигляді (5.47), і розв'язок знаходимо таким:

$$C(B) = G(t) \cdot e^{-k \cdot t}; \quad (5.47)$$

$$\frac{dG(t)}{dt} \cdot e^{-k \cdot t} = k_1 C_0(A) e^{-k \cdot t};$$

$$\frac{dG(t)}{dt} = k_1 C_0(A);$$

$$dG(t) = k_1 C_0(A) dt;$$

$$G(t) = \int_0^t k C_0(A) dt = k C_0(A) \int_0^t dt = k C_0(A) t;$$

$$C(B) = k C_0(A) t \cdot e^{-k \cdot t}. \quad (5.48)$$

Отже, з урахуванням рівняння матеріального балансу (5.25) і виразу (5.39) перепишемо рівняння для визначення концентрації продукту D за $k_2 = k_1 = k$ у вигляді рівняння (5.49):

$$\begin{aligned} C(D) &= C_0(A) - C_0(A) e^{-k \cdot t} - C_0(A) k t e^{-k \cdot t} \\ &= C_0(A) (1 - e^{-k \cdot t} - k t e^{-k \cdot t}). \end{aligned} \quad (5.49)$$

Для проміжної речовини B спостерігаємо максимум на кінетичній кривій, як це видно на рисунку 5.3. На початку реакції концентрація речовини B зростає, а у кінці – вся проміжна речовина перетвориться у продукт. Отримаємо кількісні співвідношення для визначення максимуму накопичування речовини B . Для цього візьмемо похідну зміни концентрації проміжної речовини B за часом, і з умови рівності нулю за максимальної концентрації B під час диференціювання виразу (5.42) отримаємо:

$$(C_0(A) \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}))' = 0;$$

$$(C_0(A) \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}))' = 0;$$

$$(C_0(A) \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t})' - ([A]_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t})' = 0.$$

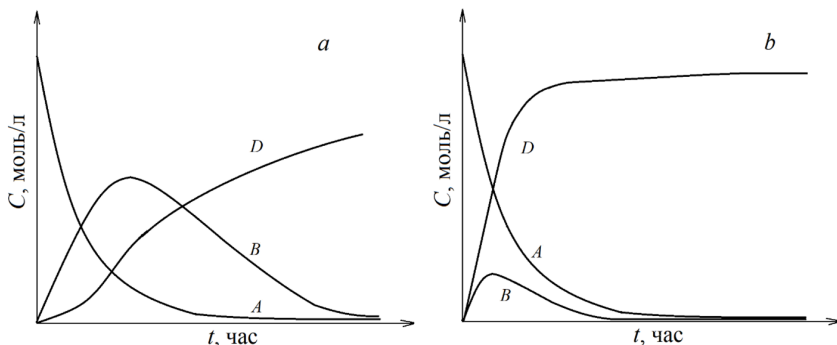
Використаємо формулу $(a \cdot e^{b \cdot t})' = a \cdot b \cdot e^{b \cdot t}$ і перепишемо:

$$C_0(A) \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (-k_1) \cdot e^{-k_1 t} - C_0(A) \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (-k_2) \cdot e^{-k_2 t} = 0;$$

$$\begin{aligned}
 -k_1 \cdot e^{-k_1 t} - (-k_2 \cdot e^{-k_2 t}) &= 0; \\
 -\ln k_1 - k_1 t - (-\ln k_2 - k_2 t) &= 0; \\
 -\ln k_1 - k_1 t + \ln k_2 + k_2 t &= 0; \\
 \ln k_2 - \ln k_1 - t(k_2 - k_1) &= 0; \\
 t(k_2 - k_1) &= \ln k_2 - \ln k_1;
 \end{aligned}$$

$$t_{max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}. \quad (5.50)$$

Час досягнення максимальної концентрації проміжного продукту B тим менший, чим більша величина константи k_1 , а значення максимальної концентрації речовини B залежить не від значень констант швидкості, а від їх співвідношення. Зі зростанням відношення k_2 / k_1 зменшується не тільки час досягнення максимуму, але і значення максимальної концентрації B (рис. 5.4).



$$k_1 > k_2$$

$$k_1 < k_2$$

Рисунок 5.4 – Кінетичні криві учасників послідовної реакції $A \rightarrow B \rightarrow D$

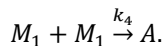
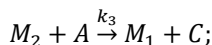
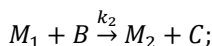
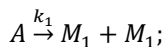
$$C_0(A) = 1 \text{ моль/л}, C_0(B) = 0 \text{ моль/л}, C_0(D) = 0 \text{ моль/л}$$

5.4. Наближені методи хімічної кінетики

Метод стаціонарних концентрацій Боденштейна. Одним із головних завдань формальної кінетики є отримання кінетичних рівнянь, що описують складний багатостадійний процес за участю великої кількості проміжних речовин. Для цього доводиться розв'язувати систему диференціальних рівнянь, що не завжди можливо. Для полегшення проведення розрахунків систему

диференціальних рівнянь зводять до системи алгебраїчних рівнянь через виключення з розгляду проміжних речовин із високою реакційною здатністю. Для цього використовується метод, розроблений Боденштейном і розвинений далі Семеновим – це метод стаціонарних (або квазістаціонарних) концентрацій.

Принцип квазістаціонарності. У реакціях за участю високореакційних активних центрів дуже швидко встановлюються квазірівноважні або квазістаціонарні стани, за яких швидкості утворення і витрачання активних центрів рівні між собою (квазірівноважне наближення) або розрізняються на нескінченно малу величину (квазістаціонарне наближення). У системі в такий спосіб встановлюється стаціонарний режим. Як приклад розглянемо складну реакцію $A + B \rightarrow 2C$, яка перебігає за схемою, що включає утворення двох проміжних продуктів M_1 і M_2 :



Умова стаціонарності (рівність швидкостей утворення і витрачання проміжних частинок) може бути записана так:

1) для проміжної речовини M_1 :

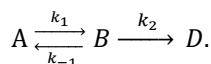
$$\frac{dC_{M_1}}{dt} = 2k_1C_A - k_2C_{M_1}C_B + k_3C_{M_2}C_A - 2k_4C_{M_1}^2 = 0;$$

2) для проміжної речовини M_2 :

$$\frac{dC_{M_2}}{dt} = k_2C_{M_1}C_B - k_3C_{M_2}C_A = 0.$$

Звідси визначається концентрація активних частинок M_1 і M_2 через концентрації стійких учасників реакції (реагентів) і отримується рівняння для швидкості процесу загалом, з урахуванням запропонованого механізму.

Квазірівноважне наближення може застосовуватися до складних процесів, що включає оборотні стадії, на яких швидко встановлюється стійка рівновага. Наприклад, до реакцій типу:



Під час встановлення в системі стаціонарного режиму можемо записати для швидкості цієї реакції:

$$v = k_2 C_B^{\text{стац}} = \frac{k_1 k_2 C_A}{k_{-1} + k_2}.$$

Якщо ж $k_{-1} \gg k_2$ (речовина B витрачається в основному за оборотною стадією), то:

$$v = \frac{k_1 k_2 C_A}{k_{-1}}.$$

Аналогічний результат може бути отриманий іншим шляхом. Якщо припустити, що між вихідною речовиною і проміжним продуктом встановлюється рівновага, що характеризується константою рівноваги K_C , то:

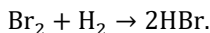
$$K_C = \frac{C_B^{\text{рівн}}}{C_A^{\text{рівн}}} = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

Звідси, згідно з основним постулатом хімічної кінетики, отримуємо:

$$v = \frac{k_1 k_2 C_A}{k_{-1}} = K_C k_2 C_A^{\text{рівн}}.$$

Таке наближення називається квазірівноважним.

Запишемо кінетичну схему процесу взаємодії бромю з воднем:



1. $\text{Br}_2 \xrightarrow{k_1} 2\text{Br}\cdot$
2. $\text{Br}\cdot + \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} \text{HBr} + \text{H}\cdot$
3. $\text{H}\cdot + \text{Br}_2 \xrightarrow{k_3} \text{HBr} + \text{Br}\cdot$
4. $2\text{Br}\cdot \xrightarrow{k_4} \text{Br}_2.$

У реакції приймає участь 3 речовини: Br_2 , H_2 і HBr , проте з'являється ще і високореакційні частинки H^\cdot та Br^\cdot , тому кількість речовин $n = 5$. У схемі процесу 4 стадій.

Запишемо стехіометричну матрицю:

	Br_2	H_2	H^\cdot	Br^\cdot	HBr
1	-1	0	0	2	0
2	0	-1	1	-1	1
3	-1	0	-1	1	1
4	-2	0	0	2	0

Запишемо диференційні рівняння, спираючись на матрицю:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}^\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}^\cdot][\text{Br}_2];$$

$$\frac{d[\text{Br}^\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}^\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}^\cdot][\text{Br}_2] - 2k_4[\text{Br}^\cdot]^2.$$

Якщо маємо реакцію $A + B \rightarrow D + F$, нам не потрібно розписувати матрицю, оскільки знаючи, як змінюється концентрація одного із учасників реакції, можливо визначити концентрації інших реагентів і продуктів, тому у випадку схеми процесу нам достатньо для її опису мати кількість рівнянь, яка відповідає кількості елементарних реакцій у схемі процесів.

Деякі стадії можуть бути лінійно залежними (наприклад, $A \rightleftharpoons B$, – це дві окремі стадії, але концентрації A і B пов'язані між собою, і $\frac{da}{dt} = -\frac{db}{dt}$; для опису такої реакції достатньо записати лише одне рівняння $\frac{da}{dt} = -k_1a + k_{-1}b$ концентрацію b можемо виразити через концентрацію реагенту a).

Отже кількість незалежних диференційних рівнянь дорівнює рангу стехіометричної матриці (розмір максимально великого визначника матриці, що має значення, яке не є нулем), тобто відповідає кількості незалежних рівнянь у схемі процесу.

Наприклад, для реакції $A \rightleftharpoons B$ запишемо стехіометричну матрицю:

$$\begin{array}{cc} A & B \\ \left| \begin{array}{cc} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{array} \right| \end{array}$$

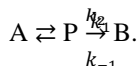
Якщо відніmemo нижній рядок від верхнього, то отримаємо $\begin{vmatrix} -1 & 1 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}$, а визначник матриці дорівнює 0. Ранг цієї матриці дорівнює 1, тому достатньо всього одного диференційного рівняння.

Систему диференційних рівнянь важко розв'язати суворо. Тому використовують певні наближені методи – наприклад, метод квазістаціонарних концентрацій.

У схемі реакції $B_2 + H_2 \rightarrow 2HBg$ маємо високореакційні частинки (радикали) Bg та H . Вони швидко утворюються та швидко витрачаються, тому зміна їх концентрацій у часі наближується до нуля ($\frac{d[H]}{dt} \approx 0$, та $\frac{d[Bg]}{dt} \approx 0$).

Тоді диференційні рівняння для цих радикалів перетворюються у алгебраїчні рівняння, і можемо виразити концентрації високореакційних інтермедіатів через концентрації стабільних сполук.

Розглянемо послідовну реакцію з однією оборотною стадією:



Бачимо, що визначити концентрації всіх учасників процесу, розв'язавши диференційні рівняння, вже стає важко, і використовуємо наближенні методи хімічної кінетики.

Розглянемо цю схему, використовуючи метод квазістаціонарних концентрацій. Отже, P – це високореакційна проміжна сполука, яка швидко витрачається, перетворюючись на A або B .

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \nu_{-1} + \nu_2; \\ \frac{dP}{dt} &= k_1[A] - k_{-1}[P] - k_2[P] \approx 0; \\ k_1[A] - [P](k_{-1} + k_2) &= 0; \\ [P] &= \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A]. \end{aligned} \tag{5.51}$$

Визначимо швидкість утворення продукту B :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[P] = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} [A] = k' [A]. \tag{5.52}$$

Під час визначення концентрації продукту B експериментально ми б не побачили комбінації констант, а тільки те, що концентрація B за першим порядком накопичується з ефективною константою швидкості k' .

Розглянемо крайні випадки.

1. Коли $k_2 \gg k_1$, тоді можемо знехтувати у знаменнику константою k_{-1} , через те, що проміжний продукт P буде швидко перетворюватись у B . Перепишемо рівняння (5.50) у вигляді (5.53):

$$[P] = \frac{k_1}{k_2} [A]. \quad (5.53)$$

Тоді рівняння (5.52) для визначення швидкості накопичення продукту B можна переписати у вигляді рівняння (5.54):

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_2} [A] = k_1 [A]. \quad (5.54)$$

2. Коли $k_2 \ll k_1$, тоді можемо знехтувати у знаменнику константою k_2 , через те, що проміжний продукт P буде швидко утворюватись і повільно перетворюватись у B . Перепишемо рівняння (5.50) у вигляді виразу (5.55):

$$[P] = \frac{k_1}{k_{-1}} [A]. \quad (5.55)$$

Рівняння (5.52) для визначення швидкості накопичення продукту B матиме вигляд рівняння (5.56):

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A]. \quad (5.56)$$

У цьому випадку реакція перебігає у квазірівноважному режимі, і співвідношення концентрацій певних речовин зберігається таким, яким би воно було у стані рівноваги.

Рівновага $A \rightleftharpoons P$ встановлюється дуже швидко, порівняно з невеликою швидкістю реакції $P \rightarrow B$, тому хоча продукт P повільно перетворюється на B , можна вважати, що у кожен момент часу встановлюється рівновага у системі, а рівноважні концентрації A і P поступово зменшуються. Квазірівноважний режим є окремим випадком квазістаціонарного.

Розглянемо реакцію розкладання озону:

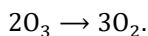
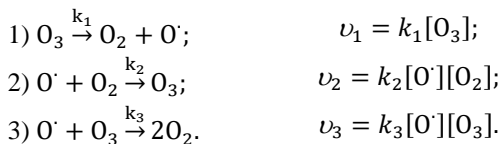


Схема реакції:



Запишемо стехіометричну матрицю:

	O ₃	O ₂	O [·]
1)	-1	1	1
2)	1	-1	-1
3)	-1	2	-1

Визначимо швидкість розкладання озону. Для цього запишемо диференціальне рівняння:

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -k_1[\text{O}_3] + k_2[\text{O}\cdot][\text{O}_2] - k_3[\text{O}\cdot][\text{O}_3].$$

Для розв'язання таких рівнянь використовуємо квазістаціонарне наближення:

$$\frac{d[\text{O}\cdot]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - k_2[\text{O}\cdot][\text{O}_2] - k_3[\text{O}\cdot][\text{O}_3] \approx 0;$$

$$[\text{O}\cdot] = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_2[\text{O}_2] + k_3[\text{O}_3]}. \quad (5.57)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= -k_1[\text{O}_3] + \frac{k_2[\text{O}_2]k_1[\text{O}_3]}{k_2[\text{O}_2] + k_3[\text{O}_3]} - \frac{k_3[\text{O}_3]k_1[\text{O}_3]}{k_2[\text{O}_2] + k_3[\text{O}_3]} = \\
 &= \frac{-k_1[\text{O}_3]k_2[\text{O}_2] - k_1[\text{O}_3]k_3[\text{O}_3] + k_2[\text{O}_2]k_1[\text{O}_3] - k_3[\text{O}_3]k_1[\text{O}_3]}{k_2[\text{O}_2] + k_3[\text{O}_3]};
 \end{aligned}$$

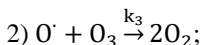
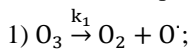
$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{-2k_1[\text{O}_3]k_3[\text{O}_3]}{k_2[\text{O}_2] + k_3[\text{O}_3]} = -\frac{2k_1k_3[\text{O}_3]^2}{k_2[\text{O}_2] + k_3[\text{O}_3]};$$

$$\nu(\text{O}_3) = \frac{2k_1k_3[\text{O}_3]^2}{k_2[\text{O}_2] + k_3[\text{O}_3]}. \quad (5.58)$$

Розглянемо випадок, коли реакція тільки почалась, і кисню немає у системі.

$$k_2[\text{O}_2] \ll k_3[\text{O}_3].$$

Тоді можемо розглядати складний процес у вигляді:



Рівняння (5.58) для визначення швидкості витрачання озону перепишемо у вигляді рівняння (5.59):

$$v(O_3) = \frac{2k_1k_3[O_3]^2}{k_3[O_3]} = 2k_1[O_3] = 2v_1. \quad (5.59)$$

Розглянемо випадок, коли реакція розкладання озону перебігає в атмосфері кисню, тоді:

$$k_2[O_2] \gg k_3[O_3];$$
$$v(O_3) = \frac{2k_1k_3[O_3]^2}{k_2[O_2]}.$$

Через невелике значення добутку $k_3[O_3]$ у рівнянні (5.57) цією величиною можемо знехтувати, і концентрація атомів кисню у цьому випадку становитиме:

$$[O \cdot] = \frac{k_1[O_3]}{k_2[O_2]}. \quad (5.60)$$

У системі встановлюється квазірівноважний режим. Перепишемо рівняння (5.58) з урахуванням рівняння (5.60) і отримаємо вираз (5.61):

$$v(O_3) = 2k_3[O_3][O \cdot] = 2v_3. \quad (5.61)$$

Запитання для самоконтролю

1. Які типи складних реакцій вам відомі?
2. За яких умов реакція перебігає до кінця?
3. Як записати стехіометричну матрицю для хімічного процесу? Навіщо вона потрібна?
4. У якому випадку можна використовувати квазірівноважне наближення?
5. Чим відрізняється стаціонарний та квазістаціонарний режими перебігу хімічних процесів?
6. За яких умов можна використовувати квазістаціонарне наближення?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9

Фотометричне дослідження кінетики утворення триалкілкарбінолу під час взаємодії фенолфталеїну з лугом

Мета роботи:

1. Вивчення методики розрахунку констант швидкостей декількох елементарних стадій за їх одночасного перебігу у системі;
2. Ознайомлення з методикою наближеного розрахунку констант швидкостей прямої та зворотної реакції у випадку недосяжності стану рівноваги досліджуваної реакції.

Реактиви:

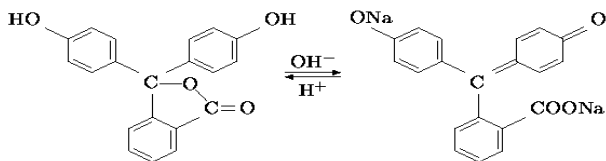
- 1) 0.003 М спиртовий розчин фенолфталеїну;
- 2) 0.1 М розчин гідроксиду натрію.

Обладнання та посуд:

- 1) мірна колба на 50 мл – 1 шт.;
- 2) хімічний стакан на 100 мл – 1 шт.;
- 3) піпетка об'ємом 1 мл – 1 шт.;
- 4) піпетка об'ємом 5 мл – 1 шт.;
- 5) гумова груша – 1 шт.;
- 6) спектрофотометр;
- 7) секундомір.

Теоретична частина

Інтенсивне забарвлення лужних розчинів фенолфталеїну зменшується у часі через утворення безбарвного триалкілкарбінолу за такою схемою:



Ця реакція належить до категорії кінетично оборотних. Відповідне рівняння цієї реакції, отримане дослідним шляхом, має вигляд:

$$v = k_1 C_{\text{Ф}} C_{\text{Л}} - k_{-1} C_{\text{Т}}, \quad (1)$$

де v – швидкість досліджуваної реакції;

k_1 та k_{-1} – константи швидкостей прямої та зворотної реакції відповідно;

$C_{\text{ф}}, C_{\text{л}}, C_{\text{т}}$ – концентрації фенолфталеїну, лугу та триалкілкарбінолу в системі, моль/л.

Реакцію зазвичай проводять за великого надлишку лугу ($C_{\text{ф}} \ll C_{\text{л}}$). У цьому випадку концентрація лугу у системі майже не змінюється у часі і залишається майже рівною її концентрації $C_{\text{л},0}$.

Враховуючи цю обставину, кінетичне рівняння (1) можна записати у вигляді:

$$v = k' C_{\text{ф}} - k_{-1} C_{\text{т}}, \quad (2)$$

де $k' = k_1 C_{\text{л}}$.

Виражаючи v , $C_{\text{ф}}$, $C_{\text{т}}$ через зміну концентрації досліджуваної речовини x , отримуємо вираз (3):

$$\frac{dx}{dt} = k'(C_{\text{ф},0} - x) - k_{-1}(C_{\text{т},0} + x). \quad (3)$$

Після розділення змінних та інтегрування рівняння (3), отримуємо:

$$\ln(x_{\infty} - x) = -(k' + k_{-1})t + \ln x_{\infty}, \quad (4)$$

де x та x_{∞} – глибина перетворення реагенту у досліджуваній реакції у будь-який момент часу та за досягнення стану хімічної рівноваги у системі відповідно. Значення x та x_{∞} можуть бути визначені за кінетичною кривою.

За графіком залежності $\ln(x_{\infty} - x)$ від часу можна знайти величину $k' + k_{-1}$. Співвідношення констант швидкостей $k' + k_{-1}$ визначають з умови хімічної рівноваги:

$$\frac{k'}{k_{-1}} = \frac{C_{\text{т},\infty}}{C_{\text{ф},\infty}}, \quad (5)$$

де $C_{\text{т},\infty}$ та $C_{\text{ф},\infty}$ – рівноважні концентрації триалкілкарбінолу та фенолфталеїну у системі.

Наявність двох рівнянь, що пов'язують дві константи швидкості, дає змогу обчислити кожен з них окремо.

Визначення концентрації забарвленої речовини зручно проводити фотометричним методом. Для цього необхідно виразити концентрацію фенолфталеїну через оптичну густину A .

Відповідно до закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$A = \varepsilon_{\text{ф}} \cdot l \cdot c_{\text{ф}}, \quad (6)$$

де ε_{ϕ} – мольний показник поглинання фенолфталеїну;

l – товщина поглинаючого шару ($l = 1$ см).

Співвідношення (6) виконується для водних лужних розчинів фенолфталеїну в інтервалі концентрацій C_{ϕ} від 0 до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. За допомогою рівняння (6) можна розрахувати початкову оптичну густину розчину A_0 та його оптичну густину після встановлення в системі хімічної рівноваги A_{∞} :

$$A_0 = \varepsilon_{\phi} \cdot l \cdot C_{\phi,0}; \quad (7)$$

$$A_{\infty} = \varepsilon_{\phi} \cdot l \cdot C_{\phi,\infty}. \quad (8)$$

Враховуючи, що $C_{\phi} = C_{\phi,0} - x$ та $C_{\phi,\infty} = C_{\phi,0} - x_{\infty}$, за допомогою рівнянь (6)–(8) можна отримати вираз для розрахунку x та x_{∞} через оптичну густину розчину:

$$x = \frac{A_0 - A}{\varepsilon_{\phi} l}; \quad (9)$$

$$x_{\infty} = \frac{A_0 - A_{\infty}}{\varepsilon_{\phi} l}. \quad (10)$$

Підставляючи x та x_{∞} з (9) та (10) у співвідношення (4), отримаємо:

$$\ln(A - A_{\infty}) = -(k' + k_{-1})t - \ln(A_0 - A_{\infty}). \quad (11)$$

Аналогічним способом знаходять вираз для співвідношення констант швидкості прямої та зворотної реакцій:

$$\frac{k'}{k_{-1}} = \frac{A_0 - A_{\infty}}{A_{\infty}}. \quad (12)$$

Рівняння (11) дає змогу визначити $k' + k_{-1}$ за тангенсом кута нахилу прямої у координатах рівняння $\ln(A - A_{\infty}) = f(t)$.

Розв'язавши систему рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{k'}{k_{-1}} = \frac{A_0 - A_{\infty}}{A_{\infty}}; \\ k' + k_{-1} = -\alpha. \end{cases}$$

Знаходимо значення констант швидкостей k' та k_{-1} .

Знаючи концентрацію луку в розчині, розраховуємо константу швидкості прямої реакції за формулою:

$$k_1 = \frac{k'}{C_{\text{л.0}}}. \quad (13)$$

Послідовність виконання роботи

Для приготування робочого розчину необхідно розрахувати об'єм гідроксиду натрію, необхідний для приготування 50 мл 0.05 М розчину з 0.1 М розчину луѓу. Розрахований об'єм перенести до мірної колби об'ємом 50 мл та доводять до мітки дистильованою водою.

У хімічний стакан налити 50 мл 0.05 М луѓу та 0.25 мл 0.003 М розчину фенолфталеїну при перемішуванні. Момент додавання фенолфталеїну приймається за початок реакції та вмикається секундомір. Одразу ж відібрати пробу, і спектрофотометрично визначити A_0 за довжиною хвилі 550 нм. Кювету залишити у спектрофотометрі і записувати значення через проміжки часу, які зазначені у таблиці 1. Усі дані заносити до таблиці 2.

Для визначення A_∞ кювету з розчином залишають на 3 години від початку реакції та вимірюють оптичну густину.

Обробка результатів

За даними таблиці 1 побудувати графік залежності оптичної густини лужного розчину фенолфталеїну від часу.

Таблиця 1 – Залежність оптичної густини лужного розчину фенолфталеїну від часу

$t, \text{хв}$	0	5	10	15	20	30	40	60	∞
A									

Для розрахунку константи швидкості досліджуваної реакції заповнити таблицю 2. Побудувати графік залежності $\ln(A - A_\infty) = f(t)$. За графіком визначити k' та k_{-1} , а потім, використовуючи співвідношення, розрахувати значення k_1 та k_{-1}

Таблиця 2 – Залежність $\ln(A - A_\infty)$ від часу

$t, \text{с}$	0	300	600	900	1200	1800	2400	3600
$\ln(A - A_\infty)$								

Завдання до роботи

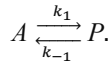
1. Побудуйте графіки залежності $A = f(t)$ та $\ln(A - A_\infty) = f(t)$.
2. Розрахуйте значення k_1 та k_{-1} .

Контрольні питання

1. Запишіть рівняння досліджуваного процесу.
2. Яким методом вивчають кінетику реакції у цій роботі? За яким компонентом проводять вимірювання?
3. Що таке оптична густина? Запишіть рівняння Бугера–Ламберта–Бера та поясність фізичний сенс коефіцієнта екстинкції.
4. Чи виконується закон Бугера–Ламберта–Бера у цій роботі? Відповідь обґрунтуйте.
5. У чому полягають особливості фотометричного методу дослідження?
6. Що таке константа швидкості та швидкість реакції?
7. Які типи складних реакцій вам відомі? Як визначити константи швидкості для цих типів реакцій?
8. Що таке кінетично оборотні реакції?
9. Запишіть рівняння швидкості досліджуваної реакції. Поясніть позначення всіх величин, що входять до цього рівняння.
10. Виведіть рівняння, що пов'язує константи швидкості прямої і зворотної реакції першого порядку та ступінь перетворення реагентів.
11. Як пов'язані між собою константи швидкості прямої та зворотної реакції з константою рівноваги, а також концентраціями реагенту і продукту реакції у стані рівноваги?
12. Як пов'язані між собою константа швидкості прямої реакції досліджуваного процесу та константа k' ?

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

Задача 1. Реакція ізомеризації A є оборотною реакцією першого порядку:



Експериментально встановлено, як змінюється концентрація реагенту A у часі за температури 30°C .

$t, \text{хв}$	0	40	100	180	∞
$C_A \cdot 10^3, \text{М}$	1.86	1.78	1.7	1.58	0.46

Розрахуйте константи швидкостей прямої і зворотної реакцій.

Розв'язання:

1. Запишемо концентрацію у моль/л, пам'ятаючи, що числа потрібно ділити на 10^3 .

$t, \text{хв}$	0	40	100	180	∞
$C_A, \text{М}$	0.00186	0.00179	0.0017	0.00158	0.00046

2. Визначимо величину x_∞ (скільки речовини A прореагувало до моменту встановлення рівноваги):

$$x_\infty = C_{A0} - C_{A\infty} = 0.00186 - 0.00046 = 0.0014 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right).$$

3. Розрахуємо величини x (скільки речовини A прореагувало до моменту часу t).

$$x_1 = C_{A0} - C_{A1} = 0.00186 - 0.00179 = 0.0007 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right);$$

$$x_2 = C_{A0} - C_{A2} = 0.00186 - 0.0017 = 0.00016 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right);$$

$$x_3 = C_{A0} - C_{A3} = 0.00186 - 0.00158 = 0.00028 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right).$$

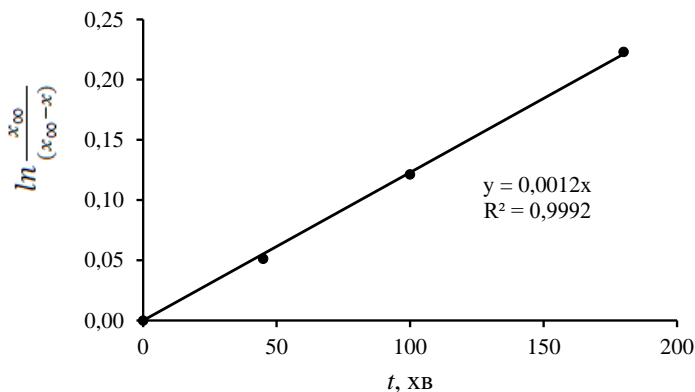
4. Розрахуємо значення $\ln \frac{x_\infty}{(x_\infty - x)}$:

$$\ln \frac{x_\infty}{(x_\infty - x_1)} = \ln \frac{0.0014}{(0.0014 - 0.0007)} = 0.051;$$

$$\ln \frac{x_{\infty}}{(x_{\infty} - x_2)} = \ln \frac{0.0014}{(0.0014 - 0.00016)} = 0.121;$$

$$\ln \frac{x_{\infty}}{(x_{\infty} - x_3)} = \ln \frac{0.0014}{(0.0014 - 0.00028)} = 0.223.$$

5. Побудуємо графік залежності $\ln \frac{x_{\infty}}{(x_{\infty} - x)} = f(t)$.



6. Розрахуємо суму констант швидкості прямої і зворотної реакцій за формулою:

$$(k_1 + k_{-1})_1 = \frac{1}{t_1} \cdot \ln \frac{x_{\infty}}{(x_{\infty} - x_1)} = \frac{1}{40} \cdot 0.051 = 0.0011 \text{ (хв}^{-1}\text{)};$$

$$(k_1 + k_{-1})_2 = \frac{1}{t_2} \cdot \ln \frac{x_{\infty}}{(x_{\infty} - x_2)} = \frac{1}{100} \cdot 0.121 = 0.0012 \text{ (хв}^{-1}\text{)};$$

$$(k_1 + k_{-1})_3 = \frac{1}{t_3} \cdot \ln \frac{x_{\infty}}{(x_{\infty} - x_3)} = \frac{1}{180} \cdot 0.223 = 0.0012 \text{ (хв}^{-1}\text{)};$$

$$(k_1 + k_{-1}) = \frac{0.0011 + 0.0012 + 0.0012}{3} = 0.0012 \text{ (хв}^{-1}\text{)}.$$

Бачимо, що константи швидкості, визначені графічним і розрахунковим методами, збігаються.

7. Визначимо величину константи рівноваги для цієї реакції:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_{A(\text{рівн})}}{C_{P(\text{рівн})}} = \frac{0.00046}{0.0014} = 0.329.$$

8. Розв'яжемо систему рівнянь:

$$\begin{cases} k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}; \\ \frac{C(A)_{\text{рівн}}}{C(P)_{\text{рівн}}} = \frac{k_1}{k_{-1}}. \end{cases}$$

$$\begin{cases} k_1 + k_{-1} = 0.0012; \\ \frac{k_1}{k_{-1}} = 0.329. \end{cases}$$

Виражаємо k_1 :

$$k_1 = 0.0012 - k_{-1}.$$

Підставляємо:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{0.0012 - k_{-1}}{k_{-1}} = 0.329;$$

$$0.0012 - k_{-1} = 0.329 \cdot k_{-1};$$

$$0.329 \cdot k_{-1} + k_{-1} = 0.0012;$$

$$k_{-1} \cdot (0.329 + 1) = 0.0012;$$

$$1.329 \cdot k_{-1} = 0.0012;$$

$$k_{-1} = \frac{0.0012}{1.329} = 0.0009 \text{ (хв}^{-1}\text{)};$$

$$k_1 = 0.0012 - k_{-1} = 0.0003 \text{ (хв}^{-1}\text{)}.$$

Відповідь: $k_1 = 0.0003 \text{ хв}^{-1}$, $k_{-1} = 0.0009 \text{ хв}^{-1}$.

Задача 2. Послідовна реакція перебігає за схемою: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} P$. Початкова концентрація реагенту A дорівнює 1 моль/л. Константи швидкостей окремих стадій реакції відповідно дорівнюють: $k_1 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ і $k_2 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$. Розрахуйте час, коли концентрація речовини B буде максимальна. Які концентрації речовин A , B і P у цей момент часу?

Розв'язання:

1. Запишемо формулу для визначення часу досягнення максимальної концентрації проміжної речовини B :

$$t_{max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} = \frac{\ln \frac{0.004}{0.006}}{0.004 - 0.006} = \frac{-0.4}{-0.002} = 200 \text{ (хв)}.$$

2. Розрахуємо концентрацію проміжної речовини у цей момент часу:

$$[B]_{max} = [A]_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t_{max}} - e^{-k_2 t_{max}});$$
$$[B]_{max} = 1 \cdot \frac{0.006}{0.004 - 0.006} (e^{-0.006 \cdot 200} - e^{-0.004 \cdot 200}) = -3 \cdot (0.3 - 0.45) =$$
$$= 0.45 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right)$$

3. Розрахуємо концентрацію реагенту A в цей момент часу:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k_1 t_{max}} = 1 \cdot e^{-0.006 \cdot 200} = 0.3 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right).$$

4. Розрахуємо концентрацію продукту P у цей момент часу:

$$[P] = [A]_0 - [A] - [B] = 1 - 0.3 - 0.45 = 0.25 \text{ (моль/л)}.$$

Відповідь: $[A] = 0.3$ моль/л, $[B] = 0.45$ моль/л, $[P] = 0.25$ моль/л $t_{max} = 200$ хв.

Задача 3. Реакція розкладання речовини A може відбуватись паралельно за двома напрямками:



Початкова концентрація речовини A дорівнює 2 моль/л. Співвідношення концентрацій продуктів $B:D = 3:2$. Період напіврозпаду речовини A дорівнював 5 хвилин. Визначте константи швидкостей k_1 і k_2 .

Розв'язання:

1. Визначимо суму констант k_1 і k_2 :

$$k_1 + k_2 = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{0.693}{5} = 0.1386 \text{ (с}^{-1}\text{)}.$$

2. Запишемо вираз для визначення співвідношення констант швидкості:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C(B)}{C(D)} = \frac{3}{2} = 1.5.$$

3. Розв'яжемо систему рівнянь:

$$\begin{cases} k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}; \\ \frac{C(B)}{C(D)} = \frac{k_1}{k_2}. \end{cases}$$

$$\begin{cases} k_1 + k_2 = 0.1386; \\ \frac{k_1}{k_2} = 1.5. \end{cases}$$

$$k_1 = 0.1386 - k_2;$$

$$\frac{0.1386 - k_2}{k_2} = 1.5;$$

$$0.1386 - k_2 = 1.5 \cdot k_2;$$

$$1.5 \cdot k_2 + k_2 = 0.1386;$$

$$2.5 \cdot k_2 = 0.1386;$$

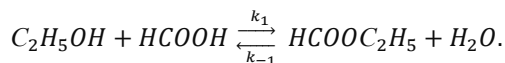
$$k_2 = \frac{0.1386}{2.5} = 0.0554 \text{ (с}^{-1}\text{)};$$

$$k_1 = 0.1386 - 0.0554 = 0.0832 \text{ (с}^{-1}\text{)}.$$

Відповідь: $k_1 = 0.0832 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0.0554 \text{ с}^{-1}$.

ЗАДАЧІ

1. Утворення етилового ефіру мурашиної кислоти за температури 303 К перебігає за рівнянням реакції першого порядку (спирт у великому надлишку):

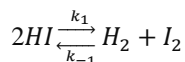


Константа рівноваги цієї реакції дорівнює 1.05. За зміною концентрації кислоти стежили шляхом титрування проб однакового об'єму:

$t, \text{хв}$	0	1 700	10 000	14 000	20 000	∞
$V, \text{мл}$	29.44	28.59	24.77	23.06	21.28	16.80

Концентрація продукту реакції у початковий момент часу дорівнює нулю. Обчисліть значення констант швидкостей k_1 і k_{-1} для цієї реакції.

2. Для оборотної реакції першого порядку:

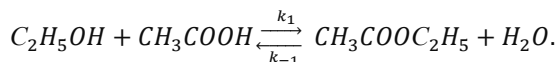


була виміряна частка HI, що перетворюється на продукти під час реакції:

$t, \text{хв}$	10	20	30	40	50	∞
$\alpha_{HI} \cdot 10^2$	4.50	9.06	13.03	15.68	17.30	21.43

Початкова концентрація йодистого водню дорівнювала 0.0446 моль/л. Розрахуйте константу рівноваги, значення констант швидкостей прямого і зворотного процесів.

3. Реакція взаємодії оцтової кислоти ($C_0 = 1.00$ моль/л) з етиловим спиртом проводилася у середовищі 40 %-го етилового спирту. Утворенню етилацетату відповідає рівняння реакції:

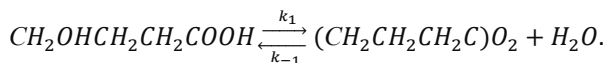


Кінетику цієї реакції вивчали, титруючи 1.00 мл розчину 0.0612 моль/л NaOH. Отримані такі експериментальні дані:

$t, \text{хв}$	0	44	108	148	384	442	∞
$V_{NaOH}, \text{мл}$	24.37	22.20	19.50	18.29	14.50	14.09	12.68

Розрахуйте константу рівноваги і константи швидкостей прямої і зворотної реакцій.

4. Реакція перетворення γ -оксимасляної кислоти в лактон є оборотною реакцією першого порядку (концентрація води постійна):

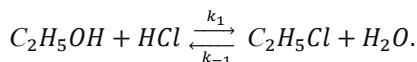


Початкова концентрація γ -оксимасляної кислоти дорівнювала 0.1823 моль/л. Нижче наведені дані зміни концентрації лактона у часі:

$t, \text{хв}$	0	21	36	50	65	80	100	∞
$x \cdot 10^2, \text{М}$	0	2.41	3.73	4.99	6.10	7.08	8.11	13.28

Розрахуйте константу рівноваги і константи швидкостей прямої і зворотної реакцій.

5. Реакція взаємодії етанолу з соляною кислотою є оборотною реакцією першого порядку:



перебігає у 80 % органічному розчиннику. Експериментально встановлено, як змінюється концентрація HCl у часі за температури 118 °С.

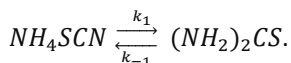
$t, \text{с}$	0	19	45	85	∞
$C_{HCl} \cdot 10^2, \text{М}$	3.0300	3.0287	3.0272	3.0248	1.5900

Розрахуйте константи швидкостей прямої і зворотної реакцій.

6. *Цис-транс*-ізомеризація 1,2-дифенілетилену – оборотна реакція першого порядку. Розрахуйте значення середніх констант швидкостей прямої і зворотної реакцій, використовуючи такі експериментальні дані:

$t, \text{с}$	0	1830	3816	7260	12006	∞
Частка <i>цис</i> -ізомеру, %	100	88.1	79.3	70.0	48.5	17.0

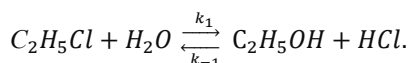
7. Перетворення 1 моль роданіду амонію у тіосечовину – оборотна реакція першого прядку:



Експериментально оцінювалася частка NH_4SCN (α), що прореагувала до моменту часу t . Розрахуйте швидкості прямої і зворотної реакцій, використовуючи такі експериментальні дані:

t , хв	0	19	38	48	60	∞
α , %	2.0	6.9	10.4	12.3	13.6	23.2

8. Реакція взаємодії 0.5 моль/л хлоретану з водою за температури 298 К є оборотною реакцією першого порядку (вода у великому надлишку):

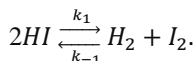


Кінетику цієї реакції вивчали, титруючи 1.0 мл розчину 0.05 моль/л NaOH. Отримані такі результати:

t , с	0	176	432	592	1536	1768	∞
V_{NaOH} , мл	0	1.13	1.46	4.49	5.46	7.62	9.36

Розрахуйте константу рівноваги і константи швидкостей прямої і зворотної реакцій.

9. Для реакції першого порядку:

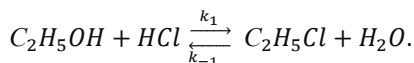


Експериментально встановлено, як змінюється концентрація HI у часі за температури 40 °С:

t , с	0	57	135	255	∞
C_{HI} , М	3.00	2.78	2.44	2.29	1.81

Розрахуйте константу рівноваги, значення констант швидкостей прямого і зворотного процесів.

10. Реакція взаємодії етанолу з соляною кислотою є оборотною реакцією першого порядку:

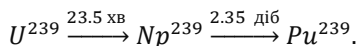


Перебігає у 80 % етанолі. Експериментально встановлено, як змінюється концентрація HCl у часі за температури 250 °С.

t, хв	0	10.5	18	25	32.5	40	∞
С_{HCl}, мМ	6	3.69	3.22	2.77	2.27	1.71	1.12

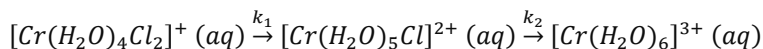
Розрахуйте константи швидкостей прямої і зворотної реакцій.

11. Зразок радіоактивного урану масою 100 г розпадається за схемою:



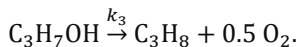
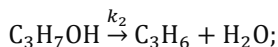
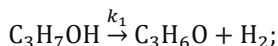
Над стрілкою вказані періоди напіврозпаду. Розрахуйте маси нептунію і плутонію через: а) 20 хв; б) 20 діб після початку розпаду.

12. Реакція:



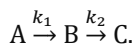
відбувається за температури 0 °С. Початкова концентрація речовини А дорівнювала 0.0348 моль/л; константи швидкостей рівні: $k_1 = 1.78 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ і $k_2 = 5.80 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Розрахуйте концентрації всіх учасників реакції у момент часу $t = 500 \text{ с}$. Обчисліть час досягнення максимуму концентрації проміжної речовини.

13. Реакція розкладання ізопропілового спирту перебігає у присутності каталізатора за температури 588 К за такою схемою:



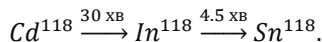
Концентрації речовин виміряли через 4.3 с після початку досліду: $C(C_3H_7OH) = 0.0274 \text{ моль/л}$; $C(C_3H_6O) = 0.0075 \text{ моль/л}$; $C(C_3H_6) = 0.081 \text{ моль/л}$; $C(C_3H_8) = 0.015 \text{ моль/л}$. Відомо, що $k_1 = 3k_3$. Розрахуйте константи швидкості кожної стадії реакції.

14. У газовій фазі відбувається реакція:



Початкова концентрація газу A дорівнювала 2 моль. Константи швидкостей окремих стадій реакції відповідно дорівнювали: $k_1 = 18 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ і $k_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Розрахуйте кількості молей кожного газу у момент часу $t = 180 \text{ c}$. Якої речовини у газовій суміші буде більше у цей момент часу?

15. Зразок радіоактивного ізотопу Cd^{118} масою 0.1 г розпадається за схемою:



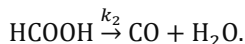
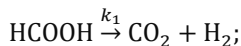
Над стрілкою вказані періоди напіврозпаду. Розрахуйте маси ізотопів через: а) 30 хв; б) 1 годину після початку розпаду.

16. Реакція розкладання речовини A може відбуватись паралельно за трьома напрямками:



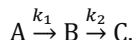
Початкова концентрація речовини A дорівнювала 5 моль/л. Через десять хвилин після початку реакції концентрація речовини B дорівнювала 1 моль/л, а співвідношення концентрацій продуктів $C:D = 6:1$. Період напіврозпаду речовини A дорівнював 8 хвилин. Визначте константи швидкостей k_1 , k_2 і k_3 .

17. Мурашина кислота у присутності каталізатору розкладається відповідно до схеми:



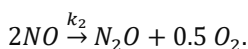
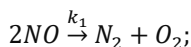
Початкова концентрація мурашиної кислоти дорівнює 1 моль/л. Скільки CO_2 і CO утворюється через 5 хвилин після початку реакції, якщо константи швидкості паралельних реакцій мають такі значення: $k_1 = 0.02 \text{ c}^{-1}$ і $k_2 = 0.004 \text{ c}^{-1}$?

18. У газовій фазі перебігає реакція:



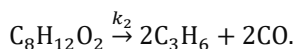
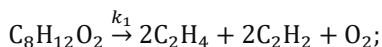
Початкова кількість газу A дорівнювала 2 моль. Константи швидкостей окремих стадій реакції відповідно дорівнювали: $k_1 = 18 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ і $k_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Розрахуйте час, коли концентрація речовини B буде максимальна. Які будуть концентрації речовин A і C у цей момент часу?

19. Розкладання нітроген (II) оксиду за температури 1 300 К перебігає двома паралельними шляхами:



Початкова концентрація нітроген (II) оксиду дорівнює 4 моль/л. Скільки азоту і нітроген (I) оксиду утворюється через 0.1 секунди, якщо константи швидкості паралельних реакцій мають такі значення: $k_1 = 25.7 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ і $k_2 = 18.27 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$?

20. Термічний розклад циклобутанону призводить до утворення суміші продуктів, відповідно до реакції:



Початкова концентрація циклобутанону дорівнює 10 моль/л. За температури 383 К відношення концентрацій C_2H_4 і C_3H_6 у будь-який момент часу перебігу процесу залишалось сталим і дорівнювало 125. Через 50 секунд після початку реакції у газовій суміші містилось 0.7 моль CO . Розрахуйте значення констант швидкостей обох реакцій.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Яцимирський В. К. Фізична хімія: підруч. для студ. вищ. навч. закл. Київ; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. 512 с.
2. Михальчук В. М. Термодинамічна, фазова і хімічна рівновага. Донецьк: ДонНУ, 2013. 229 с.
3. Лебідь В. І. Фізична хімія. Харків: Фоліо, 2005. 478 с.
4. Яцков М. В., Буденкова Н. М., Мисіна О. І. Фізична та колоїдна хімія. Рівне, 2016. 164 с.
5. Білий О. В. Фізична хімія. Київ: ЦУЛ, 2002. 364 с.
6. Турчин П. Ф. Фізична та колоїдна хімія. Рівне, 2008. 267 с.
7. Рубцов В. І. Фізична хімія: задачі і вправи. Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. 416 с.
8. Яцимирський В. К. Фізична хімія рівноважних систем. Київ, 1992. 112 с.
9. Лебідь В. І. Фізична хімія: підруч. для вищ. навч. закл. Харків: Гімназія, 2008. 478 с.
10. Gilbert W. Castellan Physical Chemistry. University of Maryland, 1983. 1038 p.
11. Atkins P., De Paula J. Elements of physical chemistry. Oxford University Press, USA, 2013. 592 p.
12. McQuarrie D. A., Simon J. D. Physical chemistry: a molecular approach (vol. 1). Sausalito, CA: University science books. 1997. 1360 p.
13. Hofmann A. Physical Chemistry Essentials. Springer International Publishing AG, part of Springer Nature 2018. ISBN 978-3-319-74167-3, 2018, Editon 1, XV, 499 p. 181 illus., 164 illus. in color. DOI: 10.1007/978-3-319-74167-3.

ДЛЯ НОТАТОК

ДЛЯ НОТАТОК

Навчальне видання

Гордєєва Ірина Олександрівна
Жильцова Світлана Віталіївна
Шендрик Олександр Миколайович

Хімічна кінетика

Навчальний посібник
для здобувачів вищої освіти спеціальності 102 Хімія

Редактор О. А. Солдатова
Технічний редактор Т. О. Важеніна-Гопрак

Підписано до друку 29.12.2023 р.
Формат 60×84/16. Папір офсетний.
Друк цифровий. Умовн. друк. арк. 10,25
Тираж 100 прим. Зам. № 29-12-2023

Видавець: ТОВ «НВП «Інтерсервіс»,
Київ, вул. Бориспільська, 9,
Свідоцтво: серія ДК № 3534 від 24.07.2009 р.

Виготовлювач: СПД Андрієвська Л.В.
Київ, вул. Бориспільська, 9,
Свідоцтво: серія ВОЗ № 919546 від 19.09.2004 р.

Донецький національний університет імені Василя
Стуса 21021, м. Вінниця, 600-річчя, 21
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 5945 від 15.01.2018