

## 4 ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Хімічна термодинаміка дозволяє передбачити принципи-  
 пову можливість чи неможливість самочинного перебігу реакції, а також розрахувати рівноважні концентрації реагуючих речовин. Однак цього недостатньо для визначення швидкості і механізму реакції та керування процесом. Тривалість реакції найчастіше не пов'язана із значенням її енергії Гіббса. Наприклад, термодинамічна імовірність реакції



значно вища за імовірність реакції нейтралізації



Але перша реакція за звичайних умов без каталізатора майже не протікає, а друга реакція відбувається практично миттєво. Такі якісні та кількісні змінення процесів, що протікають протягом деякого часу, пояснює хімічна кінетика.

### 4.1 Загальні поняття

**Хімічна кінетика** – це розділ хімії, який вивчає швидкість та механізм перебігу реакцій.

Отже, хімічна кінетика вирішує дві конкретні задачі:

1 визначення **механізму реакції**, тобто встановлення елементарних стадій процесу і послідовності їх протікання;

2 кількісний опис хімічної реакції, а саме: встановлення сурових співвідношень, що дають можливість обчислювати змінення кількості вихідних реагентів і продуктів протягом перебігу реакції.

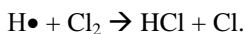
Як правило, реакція протікає через декілька проміжних стадій, при складанні яких одержують сумарне рівняння реакції, тому **кінетичні рівняння**, які з урахуванням механізму реакції описують залежність швидкості від концентрації речовин, можна одержати лише експериментально. Встановлення механізму спирається на класифікацію реакції за **молекулярністю**,

*що визначається числом молекул, які беруть участь у так званому **елементарному акті** – одичинному акті взаємодії або перетворення частинок, внаслідок чого утворюються нові частинки продуктів реакції чи проміжних сполук.*

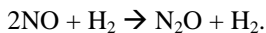
**Мономолекулярними** називаються реакції, в яких елементарним актом є перетворення однієї молекули. Наприклад:



**Бімолекулярні** – це такі реакції, елементарний акт у яких здійснюється при змінненні двох молекул:



У **тримолекулярних** реакціях елементарний акт здійснюється при одночасовому зіткненні трьох молекул:



Доведено, що одночасове зіткнення більш, ніж трьох молекул практично неможливе. Наявність у рівнянні хімічної реакції великих стехіометричних коефіцієнтів (коли їх сума перебільшує 3) однозначно вказує на складний механізм реакції, що містить певну кількість елементарних актів.

## 4.2 Швидкість хімічної реакції

Швидкість хімічної реакції характеризує інтенсивність хімічного процесу, тобто кількість елементарних актів взаємодії або розкладання частинок протягом певного часу.

Розглядаючи питання хімічної кінетики, необхідно розрізнявати **гомогенні реакції**, які протікають в одній фазі і відбуваються одночасно в усьому об'ємі системи, і **гетерогенні реакції**, перебіг яких можливий лише на поверхні поділу фаз.

**Швидкістю гомогенної реакції називається** кількість речовини, що вступає в реакцію чи утворюється внаслідок реакції за одиницю часу в одиниці реакційного об'єму.

Оскільки відношення кількості речовини до одиниці об'єму є концентрація  $C$ , то швидкість гомогенної реакції дорівнює зміні концентрації вихідних сполук чи продуктів реакції протягом часу. Причому, завдяки стехіометричному співвідношенню речовин у хімічній реакції, контроль за зміненням концентрації здійснюється для однієї сполуки, яку вибирають з практичних міркувань. Розрізняють середню  $\bar{v}$  і миттєву (або істинну) швидкості реакції. **Середня швидкість реакції**

визначається різницею концентрацій  $\Delta C$  речовини протягом певного часу  $\Delta t$  :

$$v = (C_2 - C_1) / (\tau_2 - \tau_1) = \pm \Delta C / \Delta t, \quad (20)$$

де  $C_2$  і  $C_1$  – концентрації речовини у кінцевий  $\tau_2$  і початковий  $\tau_1$  моменти часу. Знак  $\pm$  у рівнянні (20) має такий зміст. Оскільки швидкість реакції завжди додатна, то при використанні  $\Delta C$  для вихідної речовини, концентрація якої протягом часу зменшується ( $C_{2,\text{вих}} < C_{1,\text{вих}}$ ,  $C_{2,\text{вих}} - C_{1,\text{вих}} < 0$ ), беруть знак мінус. Якщо швидкість визначають за змінюванням концентрацій одного з продуктів реакції, для якого  $C_{2,\text{прод}} > C_{1,\text{прод}}$  і  $C_{2,\text{прод}} - C_{1,\text{прод}} > 0$ , то відношення  $\Delta C / \Delta t$  треба брати із знаком плюс.

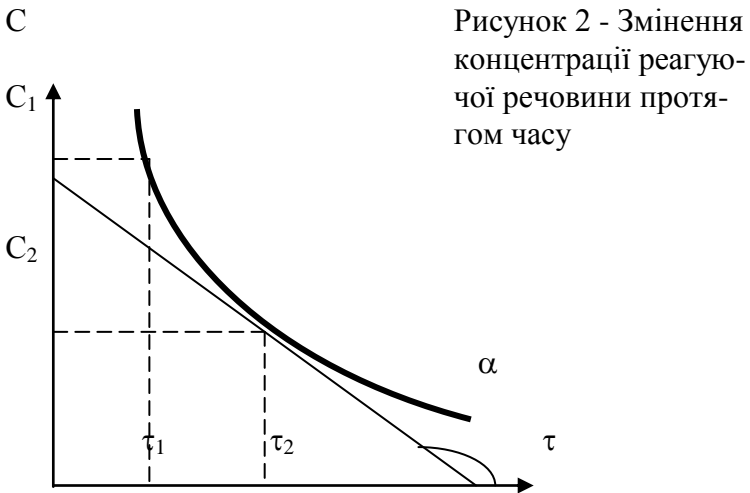
У ході реакції змінюються концентрації реагуючих речовин і відповідно змінюється швидкість реакції. Чим менший проміжок часу  $\Delta t$ , тим менше змінення концентрацій  $\Delta C$  і тим ближче відношення  $\Delta C / \Delta t$  до **істинної** (або миттєвої) швидкості реакції. Однак концентрації речовин у хімічному процесі змінюються безперервно (рис.2), тому правильніше говорити не про середню, а про істинну швидкість реакції, яка є похідною від концентрації за часом:

$$v = \frac{dC}{dt} \quad (21)$$

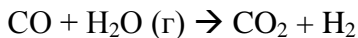
Істинна швидкість реакції графічно визначається тангенсом кута нахилу дотичної до кривої залежності концентрацій від часу (рис.2):

$$v = \text{tg } \alpha. \quad (22)$$

Із визначення швидкості реакції і аналізу рівняння (21) випливає, що швидкість реакції у системі СІ вимірюється у  $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ , однак використовуються й інші одиниці вимірювання  $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}]$ ,  $[\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]$ ,  $[\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{хв}^{-1}]$ .



Протягом реакції змінюються концентрації всіх вихідних речовин і продуктів реакції. Якщо вихідні реагенти мають однакові стехіометричні коефіцієнти, то змінення їх концентрацій (за модулем) теж однакові. Наприклад, для реакції



можна записати

$$\frac{dC(\text{CO}_2)}{d\tau} = \frac{dC(\text{H}_2)}{d\tau} = \frac{dC(\text{CO})}{d\tau} = \frac{dC(\text{H}_2\text{O})}{d\tau} .$$

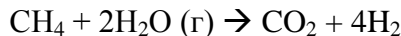
Для реакцій з різними стехіометричними коефіцієнтами швидкості змінювання концентрацій реагентів теж будуть різними. Для реакції загального вигляду



Швидкість реакції дорівнює:

$$\frac{dC_L}{ld\tau} = \frac{dC_M}{md\tau} = \frac{dC_A}{ad\tau} = \frac{dC_B}{bd\tau} .$$

Наприклад, для реакції



$$\vartheta = \frac{dC(\text{CO}_2)}{d\tau} = \frac{dC(\text{H}_2)}{4d\tau} = \frac{dC(\text{CH}_4)}{d\tau} = \frac{dC(\text{H}_2\text{O})}{2d\tau} .$$

Як видно, концентрація  $\text{H}_2\text{O}$  змінюється у 2 рази, а концентрація  $\text{H}_2$  – у 4 рази швидше, ніж концентрації  $\text{CH}_4$  і  $\text{CO}_2$ , оскільки на 1 моль  $\text{CH}_4$  витрачається 2 моль  $\text{H}_2\text{O}$  і утворюються 1 моль  $\text{CO}_2$  і 4 моль  $\text{H}_2$ . Тому в рівнянні швидкості реакції зазначають конкретний реагент (продукт чи вихідну речовину).

Швидкість реакції залежить від природи реагуючих речовин: деякі реакції протікають миттєво (вибух), інші можуть продовжуватися роками (корозія). На швидкість

реакції впливає ще багато чинників: концентрація вихідних реагентів, площа поверхні дотику фаз ( для гетерогенних процесів), температура, каталізатор, зовнішні чинники (наприклад, опромінювання).

#### 4.2.1 Залежність швидкості реакції від концентрації реагентів

Будь-яка реакція може здійснюватися тільки за умов зіткнення молекул реагуючих речовин, тому швидкість реакції насамперед залежить від числа зіткнень, яке пропорційне концентрації реагентів. Ця закономірність була встановлена Гульдбергом і Вааге (1867 р.) і одержала назву **закону діючих мас**, який був сформульований таким чином:

*швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, що стоять перед формулами відповідних речовин у рівнянні реакції.*

Математичний вираз закону діючих мас для реакції



має вигляд:

$$v = k C_A^a \cdot C_B^b = k [A]^a \cdot [B]^b, \quad (23)$$

де квадратні дужки позначають концентрацію, а  $k$  – константа швидкості, яка не залежить від концентрації реагентів, але залежить від їх природи і температури. Із рівняння (23) випливає, що при концентраціях  $C_A = C_B = 1$  моль/л, константа швидкості чисельно дорівнює

швидкості реакції. Отже, при постійній температурі константа швидкості має сталу величину і характеризує природу реагуючих речовин.

**Приклад 7.** При  $509^0$  константа швидкості реакції  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  дорівнює 0,16, а вихідні концентрації (моль/л):  $[\text{H}_2]_{\text{вих}} = 0,04$ ;  $[\text{I}_2]_{\text{вих}} = 0,05$ . Обчислити початкову швидкість реакції. Як зміниться швидкість реакції, коли концентрація водню зменшиться до 0,03 моль/л?

**Розв'язок.** Відповідно до закону діючих мас початкова швидкість реакції дорівнює:

$$\vartheta = k[\text{H}_2]_{\text{вих}} \cdot [\text{I}_2]_{\text{вих}} = 0,16 \cdot 0,04 \cdot 0,05 = 3,2 \cdot 10^{-4}.$$

До певного часу прореагувало водню: 0,04 – 0,03 = 0,01 (моль/л). Співставляючи коефіцієнти у рівнянні реакції, робимо висновок, що і йоду прореагувала така ж кількість, тому його концентрація набула значення:  $[\text{I}_2] = 0,05 - 0,01 = 0,04$  (моль/л). При цьому швидкість реакції

$$\vartheta = k[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] = 0,16 \cdot 0,03 \cdot 0,04 = 1,92 \cdot 10^{-4}.$$

Порівняно із початковою швидкість реакції зменшиться у

$$\vartheta_{\text{поч}} / \vartheta = 3,2 \cdot 10^{-4} / 1,92 \cdot 10^{-4} = 1,7 \text{ разів.}$$

**Приклад 8.** Як зміниться швидкість реакції  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  при підвищенні тиску у 2 рази?

**Розв'язок.** Для спрощення позначимо вихідні концентрації реагентів:  $[\text{NO}]_{\text{вих}} = a$ ,  $[\text{O}_2]_{\text{вих}} = b$ . Тоді початкова швидкість реакції

$$\vartheta_{\text{поч}} = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = k a^2 b.$$

При підвищенні тиску в 2 рази концентрації теж зростуть удвічі:

$$[\text{NO}]_1 = 2a ; [\text{O}_2]_1 = 2b.$$

Тоді швидкість реакції буде:

$$\vartheta_1 = k(2a)^2 \cdot 2b = k 4a^2 \cdot 2 = 8 k a^2 b = 8 \vartheta_{\text{поч}}.$$

Тобто при цьому швидкість реакції збільшиться у 8 разів.



Як довів досвід, закон Гульдберга-Вааге виявився справедливим тільки для обмеженого кола реакцій з невеликими стехіометричними коефіцієнтами, сума яких не перевищує 3, а для складніших процесів розрахунки давали значну похибку. Це пов'язано з тим, що для більшості взаємодій сумарне рівняння реакції не відображає дійсного механізму процесу з безліччю проміжних стадій, а є загальним виразом для вихідних речовин і продуктів. Тому показники ступенів у рівнянні (23) не повинні дорівнювати стехіометричним коефіцієнтам. Насправді вони мають формальний характер і визначаються експериментально. При цьому закон діючих мас набуває математичного вигляду, який має назву **кінетичного рівняння**:

$$v = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} = k [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B}, \quad (24)$$

де  $n_A$  і  $n_B$  - частинні порядки реакції за речовинами А і В відповідно, вони визначаються на практиці для кожної окремої реакції, а їх сума  $n_A + n_B = n$  є **загальним порядком реакції**, який і характеризує механізм процесу.

**Порядок реакції за реагентом** – це експериментально визначена величина, що дорівнює показнику ступеня, в який необхідно піднести концентрацію даного реагенту, щоб теоретично розрахована швидкість реакції дорівнювала встановленій практично.

З урахуванням цього можна уточнити формулювання **закону діючих мас**:

*швидкість реакції пропорційна добутку*

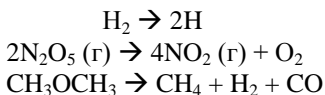
*концентрацій реагентів у ступенях, що дорівнюють частинним порядкам реакцій за реагентами.*

Реакції можуть мати різні порядки, у тому числі й дробові. Якщо **порядок реакції нульовий**, швидкість не залежить від концентрації реагуючих речовин,  $\vartheta = \text{const}$ .

Швидкість реакції **першого порядку** характеризується кінетичним рівнянням

$$\vartheta = kc \quad (25)$$

і залежить від концентрації лише одного реагента. До таких реакцій належать дисоціація або розкладання молекул:



Дорівнюючи рівняння (21) і (25) і розділяючи перемінні, одержимо:

$$\begin{aligned} kc &= - \frac{dc}{d\tau} \\ \frac{dc}{c} &= - k d\tau. \end{aligned}$$

Рішення даного рівняння за початкових умов  $C_{t=0} = C_0$  дає вираз:

$$C = C_0 \cdot e^{-k\tau}. \quad (26)$$

Підставивши (7) у (6), знайдемо

$$V = k C_0 e^{-k\tau}. \quad (27)$$

Як видно, концентрація реагентів і швидкість реакції першого порядку зменшується за експоненціальним законом. Рівняння (27) можна записати у вигляді

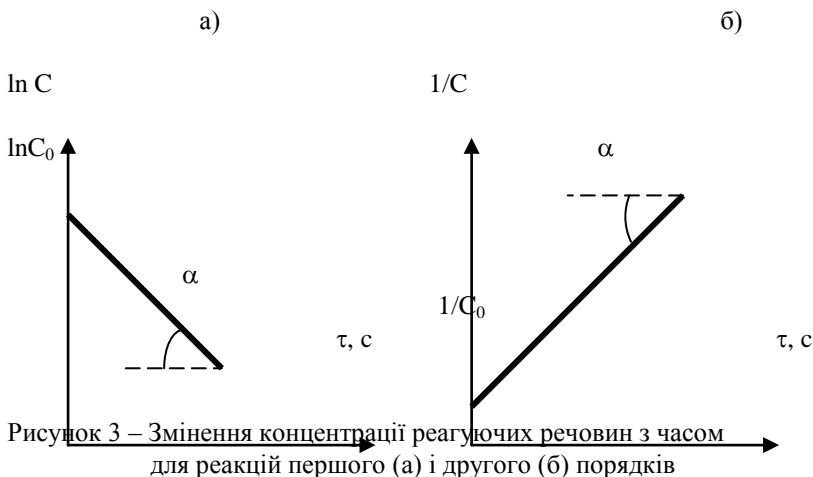
$$(28) \quad \ln \left( \frac{C_0}{C} \right) = k\tau,$$

звідки константа швидкості реакції

$$k = \frac{\ln(C_0/C)}{\tau} \quad (29)$$

Вираз  $\ln(C_0/C)$  безрозмірний, тому константа швидкості реакції першого порядку має одиницю вимірювання  $[c^{-1}]$ . За графіком змінення концентрації реагента з часом (рис. 3а) легко визначити константу швидкості реакції

$$k = \operatorname{tg} \alpha = \Delta \ln C / \Delta \tau \quad (30)$$



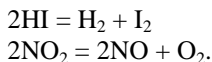
Швидкість реакції **другого порядку** для реагентів А і В підкоряється кінетичному рівнянню

$$\vartheta = k C_A \cdot C_B.$$

Якщо  $C_A = C_B = C$ , то

$$\vartheta = k \cdot C^2. \quad (31)$$

Другий порядок мають, наприклад, такі реакції:



Із зіставлення рівнянь (21) і (31) одержуємо:

$$\frac{dC}{C^2} = -k \, d\tau. \quad (32)$$

Розв'язок рівняння (32) для початкової умови  $C_{\tau=0} = C_0$  має вигляд

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau, \quad (33)$$

або

$$C = \frac{C_0}{1 + kC_0\tau}, \quad (34)$$

звідки константа реакції

$$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (35)$$

Із аналізу одиниць вимірювання (35) встановлюється розмірність константи швидкості реакції другого порядку [ $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$ ]. Константу швидкості можна визначити і графічно за експериментальною кривою (рис. 3б)

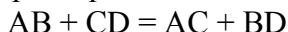
$$k = \text{tg } \alpha = \frac{\Delta (1/C)}{\Delta \tau}.$$

Таким чином, одиниці вимірювання константи швидкості залежать від порядку реакції.

## 4.2.2 Енергія активації

Під час хімічної реакції руйнуються одні молекули та виникають інші, відбувається змінювання хімічних зв'язків і перерозподіл електронної густини. При цьому реакційна система проходить через перехідний стан – так званий **активований комплекс**.

Наприклад, перебіг реакції



можна виразити умовною схемою:



В активованому комплексі старі зв'язки ще не розірвані, але вже послаблені, нові зв'язки намітилися, але ще не утворилися. Час існування комплексу дуже невеликий ( $10^{-13}$  с). При його розпаданні утворюються або продукти реакції, або знов вихідні речовини.

Умовою елементарного акту хімічної взаємодії є зіткнення частинок. Як доводить молекулярно-кінетична теорія газів і рідин, кількість зіткнень настільки велика, що усі реакції повинні відбуватися миттєво. Однак цього не спостерігається, оскільки не всі зіткнення є **ефективними**, тобто такими, що завершуються хімічною взаємодією.

Для досягнення ефективних зіткнень необхідно, щоб кінетична енергія молекул була не тільки достатньою для послаблення чи розривання старих зв'язків, але і перевищувала енергію відштовхування (енергетичний

бар'єр) між електронними оболонками реагуючих частинок.

Внаслідок перерозподілу енергії частина молекул у системі завжди має певний надлишок енергії порівняно з середньою енергією. Ці молекули здатні подолати енергетичний бар'єр і вступити в хімічну взаємодію. Такі реакційноздатні молекули називаються **активними**.

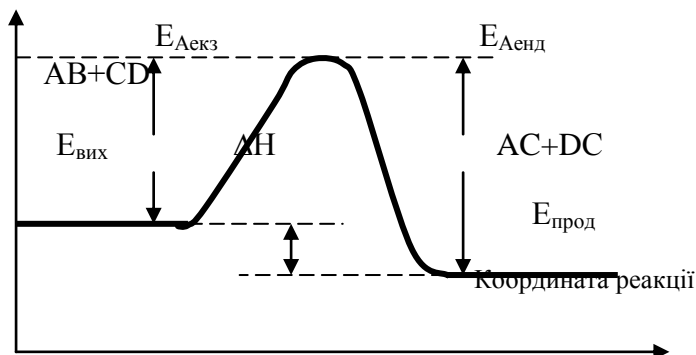
*Енергія переходу речовини у стан активованого комплексу, яка дорівнює різниці між середньою енергією молекул системи і енергією, необхідною для перебігу хімічної реакції, називається енергією активації.*

Отже, під час хімічного процесу перехід системи від вихідних речовин з енергетичним станом  $E_{\text{вих}}$  у енергетичний стан продуктів реакції  $E_{\text{прод}}$  здійснюється через енергетичний бар'єр, який визначається енергією активації реакції  $E_{\text{акт}}$ . При цьому різниця енергій у вихідному і кінцевому станах дорівнює тепловому ефекту реакції:

$$\Delta H = E_{\text{прод}} - E_{\text{вих}}.$$

E

ABCD\*



#### Рисунок 4 – Енергетична діаграма ходу реакції з утворенням активованого комплексу ABCD\*

Система у перехідному стані активованого комплексу завжди має більшу енергію, ніж у вихідному і кінцевому станах (рис.4).

Як видно з рис. 4, екзотермічні реакції потребують з меншої енергії активації, ніж ендотермічні. Велика енергія активації (тобто високий енергетичний бар'єр) є причиною того, що багато хімічних реакцій при звичайних температурах не протікають, незважаючи на їх принципову термодинамічну можливість ( $\Delta G < 0$ ). Так, за умов низьких температур самочинно не горять на повітрі нафта, вугілля, деревина, хоч для реакцій їх окиснення значення  $\Delta G$  від'ємне.

### 4.2.3 Вплив температури на швидкість реакції

Підвищення температури зумовлює зростання загальної енергії реакційної системи, а це, в свою чергу, сприяє підвищенню швидкості руху і збільшенню відносного вмісту активних молекул. Вплив температури на швидкість реакції оцінюється за допомогою емпіричного **правила Вант-Гоффа:**

*підвищення температури на кожні 10 градусів збільшує швидкість реакції приблизно у 2-4 рази*

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{(T_2 - T_1)/10}, \quad (36)$$

де  $T_2 - T_1 = \Delta T$  – збільшення температури,  $V_1$  і  $V_2$  – початкова і кінцева швидкість реакції,  $\gamma$  – температурний коефіцієнт швидкості, значення якого для ендотермічних реакцій вище, ніж для екзотермічних ( $\gamma_{\text{енд}} > \gamma_{\text{екз}}$ ). Для більшості реакцій  $\gamma$  змінюється у межах 2-4.

**Приклад 9.** Температурний коефіцієнт реакції дорівнює 3. Як зміниться швидкість реакції при зниженні температури на  $40^\circ$ ?

**Розв'язок.** Перетворимо рівняння Вант-Гоффа і підставимо дані, вважаючи, що  $T_2 - T_1 = -40$  (оскільки температура знижується).

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 3^{-4} = 1/3^4 = 1/81.$$

Тобто швидкість реакції зменшиться у 81 разів.

Рівняння (36) зручно використовувати лише для приблизних розрахунків, тому що його точність не дуже висока. Точніше вплив температури на швидкість реакції відображає **рівняння Арреніуса** (1889 р.):

$$k = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}, \quad (39)$$

де  $k$  – константа швидкості реакції,  $E_A$  – енергія активації (для хімічних реакцій  $E_A = 40-400$  кДж/моль),  $k_0$  – передекспоненційний множник Арреніуса, пропорційний числу зіткнень між молекулами.

Інтегрування рівняння Арреніуса дає вираз для розрахунку енергії активації за відомими даними про константи швидкості при двох температурах:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (40)$$

або



$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right). \quad (38б)$$

Якщо концентрації реагуючих речовин дорівнюють 1 моль, то рівняння Арреніуса (39) дає змогу виразити залежність швидкості реакції від температури:

$$V = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}, \quad (38)$$

Згідно з рівнянням Арреніуса константа швидкості зменшується при зростанні енергії активації. Це рівняння дозволяє обчислювати константи швидкості (і саму швидкість) реакцій при різних температурах.

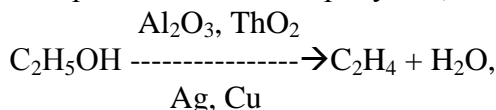
#### 4.2.4 Каталіз

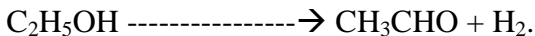
Найбільш потужним засобом інтенсифікації хімічних процесів є застосування каталізаторів.

**Каталізатор** – це речовина, що збільшує швидкість реакції, кількісно і якісно при цьому не змінюючись. Явище змінювання швидкості реакції під впливом каталізатора називається **каталізом**.

*Речовини, які уповільнюють швидкість хімічних процесів, а самі при цьому не змінюються, називаються **інгібіторами**.*

Важливою властивістю каталізаторів є їх **селективність** (вибірність), тобто здатність спрямовувати взаємодію одних і тих же самих речовин у різних напрямках для одержання бажаних продуктів, наприклад:





Каталітична активність багатьох каталізаторів зростає при додаванні невеликих кількостей **промоторів** – каталітично неактивних речовин, присутність яких посилює дію каталізаторів. Наприклад, швидкість окиснення  $\text{SO}_3$  на каталізаторі  $\text{V}_2\text{O}_5$  зростає у сотні разів при додаванні промоторів – сульфатів лужних металів.

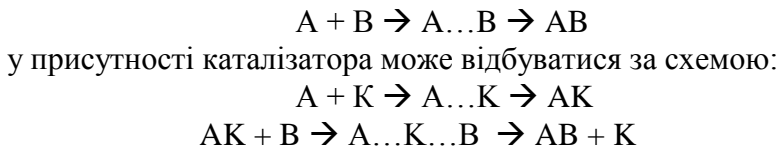
У той же час існують речовини, які погіршують каталітичну активність – **каталітичні отрути**. Так, до каталітичних отрут платинових каталізаторів належать сполуки сірки, миш'яку, ртуті.

Каталізатори не впливають на термодинамічні показники реакції ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ) і на константу хімічної рівноваги, вони рівною мірою збільшують швидкість як прямої, так і зворотної реакції.

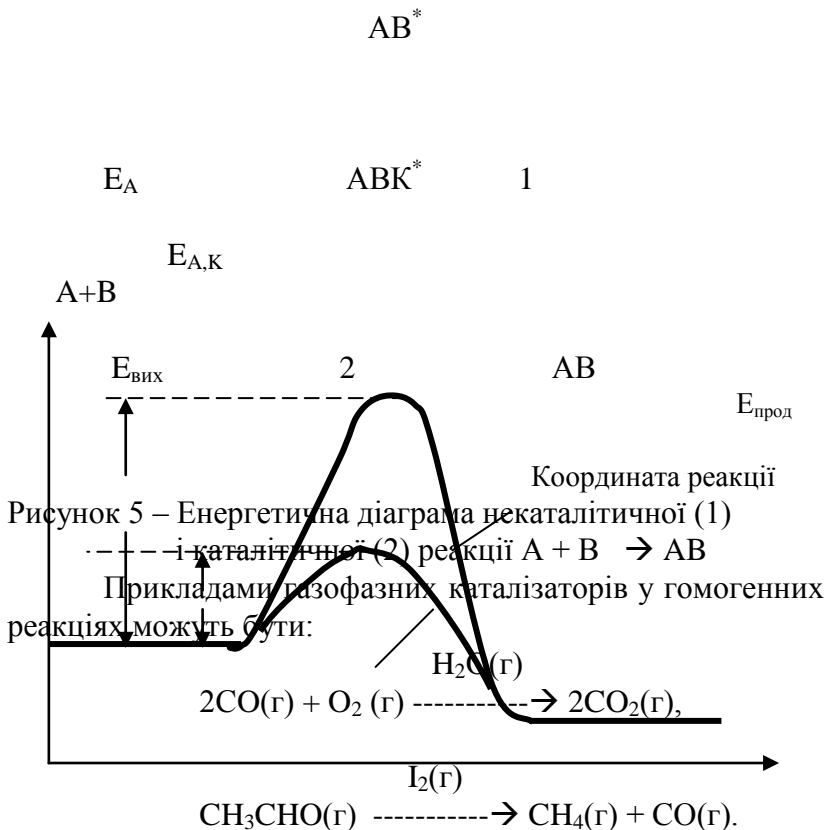
Механізм дії каталізаторів дуже складний і не до кінця вивчений. Однак доведено, що вони зменшують енергію активації процесу, який у присутності каталізаторів протікає по іншому шляху, через інші проміжні стани. Активований комплекс з участю каталізаторів має меншу енергію, ніж комплекс без каталізаторів, тому енергія активації каталітичної реакції  $E_{A,k}$  нижча за енергію активації некаталітичної реакції  $E_A$  (рис. 5).

За своїм агрегатним станом каталізатори бувають твердими, рідкими і газоподібними, тому каталітичні процеси поділяються на гомогенні і гетерогенні.

При **гомогенному каталізі** всі реагуючі речовини утворюють з каталізатором одну фазу (газоподібну або рідку). Механізм гомогенного каталізу (Сабат'є, Зелінський) пояснюється на основі проміжних сполук, які каталізатор утворює з реагентами. Це сприяє зменшенню енергії активації. Наприклад, реакція

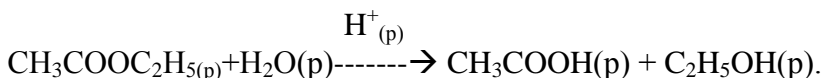
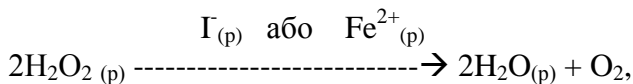


E



Більш поширені гомогенні каталітичні реакції у рідкій фазі, де роль каталізатора іноді можуть відігравати розчинники (особливо вода), іони водню або гідроксид-

іони. Каталіз іонами  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  називають **кислотно-основним**. Приклади гомогенного рідкофазного каталізу:



До гомогенних каталітичних реакцій належать численні природні процеси, що каталізуються ферментами.

При **гетерогенному каталізі** реагенти і каталізатори перебувають у різних фазах і мають межу поділу. Як правило, гетерогенними є тверді каталізатори, на поверхні яких реагують газоподібні речовини. Сумарна швидкість перетворення на гетерогенному каталізаторі залежить від площини його поверхні, тому звичайно використовують каталізатори з розвиненою поверхнею або наносять їх тонким шаром на пористе вугілля, силікагель тощо.

Існує декілька теорій гетерогенного каталізу. Згідно з найбільш вичерпною теорією Баландіна для здійснення каталізу необхідна геометрична відповідність між параметрами кристалічної решітки каталізатора і довжинами хімічних зв'язків у молекулах реагентів та продуктів реакції. У більшості теорій припускається, що реакція протікає не на всій поверхні каталізатора, а лише на активних центрах – ділянках, де забезпечуються оптимальні умови процесу. Кількість активних центрів визначається складом поверхневого шару, способом приготування каталізатора і обробки його поверхні.

Каталізатори мають важливе значення, оскільки забезпечують економію енергії та сировини і допомагають вирішувати, екологічні проблеми (очищення стічних вод,

промислових та автомобільних викидів). Застосування каталізаторів необхідне і при створенні екологічно чистих маловідходних технологій.

### 4.3 Швидкість гетерогенних реакцій

Гетерогенні реакції відбуваються на поверхні поділу фаз, яка і вважається реакційним простором.

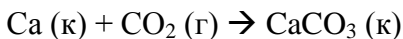
**Швидкістю гетерогенної реакції** називається кількість речовини, що вступає в реакцію чи утворюється внаслідок неї за одиницю часу на одиниці площини поверхні фаз.

$$v_{\text{гетерог}} = \pm \frac{\Delta v}{S \Delta \tau},$$

де  $\Delta v$  - різниця між кількістю речовини в кінцевий  $\tau_2$  і початковий  $\tau_1$  моменти часу ( $\Delta v = v_2 - v_1$ ),  $S$  – площа поверхні. Необхідно зазначити, що площину поверхні твердого тіла не завжди легко виміряти, тому іноді швидкість гетерогенної реакції відносять не до одиниці поверхні, а до одиниці маси чи до одиниці об'єму.

*Особливістю кінетики гетерогенних реакцій є вплив площини реакційної поверхні на швидкість реакції.*

Однак, якщо в реакції безпосередньо бере участь тверда речовина, то в кінетичне рівняння не входить його концентрація, яка вона постійною. Наприклад, для гетерогенної реакції



кінетичне рівняння має вигляд:

$$V = K \cdot C(\text{CO}_2) = k [\text{CO}_2].$$

Більшість гетерогенних реакцій складається з трьох основних стадій:

- 1 підведення однієї реагуючої речовини до поверхні іншої;
- 2 хімічна взаємодія на поверхні;
- 3 відведення продукту від поверхні.

Повільніша стадія, яка визначає швидкість реакції в цілому, називається **лімітуючою**. Якщо енергія активації хімічної реакції невелика, то лімітуючими стадіями є перенесення речовини. Для підвищення швидкості таких реакцій посилюють конвекцію найчастіше за допомогою перемішування. Так, горіння вугілля, хімічна стадія якого потребує невеликої енергії активації, відбувається тим швидше, чим інтенсивніше подається до вугілля кисень.

Однак для реакцій з високою енергією активації лімітуючою є друга стадія, в цьому випадку перемішування не буде прискорювати взаємодію. Наприклад, ржавіння заліза на вологому повітрі не посилюється при збільшенні подачі кисню, оскільки енергія активації цієї реакції досить значна.

*Другою особливістю швидкості гетерогенної реакції є її залежність від швидкості подачі реагенту в реакційну зону.*

Найбільше змінювання концентрації спостерігається у **дифузійному шарі** – тонкому шарі реагенту поблизу реакційної поверхні. Перенесення речовини в ньому здійснюється за рахунок дифузії. При перемішуванні товщина дифузійного шару зменшується і відповідно зростає швидкість підведення реагентів. Якщо швидкість дифузії нижча, ніж швидкість хімічної взаємодії, то лімітуючою стадією є дифузія. В такому випадку говорять, що має місце **дифузійний контроль**. Коли швидкість дифузії достатньо висока, то спостерігається **кінетичний контроль**, при якому процес лімітується власне хімічною реакцією. А при **змішаному контролі** швидкості дифузії і хімічної реакції порівнянні.

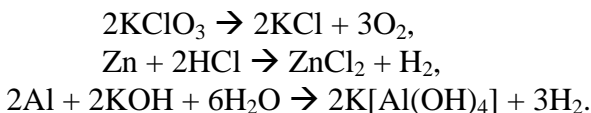
Гетерогенні процеси мають важливе значення в техніці; до них належать корозія металів і сплавів, горіння твердого палива, випалювання сульфідних руд тощо.

## 5 ХІМІЧНА РІВНОВАГА

### 5.1 Необоротні і оборотні хімічні реакції

**Необоротними** називаються хімічні реакції, які відбуваються лише в прямому напрямку до повного витрачання вихідних реагентів.

З точки зору термодинаміки, відповідно до рівняння енергії Гіббса ( $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ) необоротні процеси супроводжуються зменшенням ентальпії ( $-\Delta H$ ) і збільшенням ентропії ( $+\Delta S$ ). Це означає, що енергія Гіббса за будь-яких умов завжди матиме від'ємне значення ( $\Delta G < 0$ ).  
Приклади необоротних реакцій:

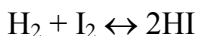


**Оборотними** називаються реакції, які одночасно відбуваються в прямому і в зворотному напрямках.

Оборотні реакції найчастіше супроводжуються зменшенням ентальпії ( $-\Delta H$ ) і ентропії ( $-\Delta S$ ) системи, причому  $\Delta G$  може мати від'ємне значення (переважає ентальпійний фактор) або додатне (при високих температурах, коли переважає ентропійний фактор). Для таких процесів за певних умов можлива пряма чи зворотна реакція. Наприклад, реакція

$$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$$

при температурі 800-1500<sup>0</sup>С протікає в прямому напрямку, а при 3000-4000<sup>0</sup>С – у зворотному. А для реакції





при 300-400<sup>0</sup>С характерний перебіг як у прямому, так і зворотному напрямку.

## 5.2 Умова хімічної рівноваги

При деякій температурі ентальпійний і ентропійний фактори можуть зрівнятися, дві протилежних тенденції будуть зрівноважувати одна одну, тобто  $\Delta H = T \Delta S$  і  $\Delta G = 0$ . Це є термодинамічною умовою хімічної рівноваги.

**Хімічною рівновагою** називається такий стан системи, при якому концентрації всіх речовин залишаються незмінними.

Хімічна рівновага має динамічний характер. Це означає, що швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної. При хімічній рівновазі концентрація (або парціальні тиски у випадку газів) вихідних речовин і продуктів реакції, які не змінюються протягом часу, називаються **рівноважними концентраціями** (або рівноважними парціальними тисками).

## 5.3 Константа хімічної рівноваги

Для загальної реакції



швидкості прямої ( $V_1$ ) і зворотної ( $V_2$ ) реакцій, відповідно до закону діючих мас дорівнюють:

$$V_1 = k_1 [A]^a \cdot [B]^b,$$

$$V_2 = k_2 [L]^1 \cdot [M]^m.$$

Але у стані хімічної рівноваги  $V_1 = V_2$ , тому

$$K_1 [A]^a \cdot [B]^b = k_2 [L]^1 [M]^m,$$

звідки

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[L]^1 \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b}. \quad (41)$$

При даній температурі константи швидкості прямої  $k_1$  і зворотної  $k_2$  реакцій є величинами сталими, тому їх відношення  $k_1/k_2$  теж стала величина, яка позначається великою літерою  $K$  і називається константою рівноваги:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[L]_1 \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b}. \quad (42)$$

Аналогічний вигляд матиме константа рівноваги для газофазних реакцій з використанням парціальних тисків ( $p'$ ):

$$K_p = \frac{(p'_L)^1 \cdot (p'_M)^m}{(p'_A)^a \cdot (p'_B)^b} \quad (43)$$

Рівняння (42) і (43) є варіантами математичного виразу **закону діючих мас** для стану рівноваги:

*При постійній температурі відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин у ступенях, що дорівнюють стехіо-*

*метричним коефіцієнтам, є величиною сталою.*

Оскільки константа рівноваги пов'язана з енергією Гіббса рівнянням ізотерми Вант-Гоффа

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p, \quad (44)$$

то за відомим значенням  $\Delta G$  можна розрахувати константу хімічної рівноваги:

$$K_p = \exp (- \Delta G^0 / RT). \quad (45)$$

Якщо всі реагенти перебувають у газоподібному стані і підпорядковані законам ідеальних газів, то зв'язок між  $K_C$  і  $K_p$  можна виразити рівнянням

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta v}, \quad (46)$$

де  $\Delta v$  - змінення кількості молів газів внаслідок реакції,

$$\Delta v = (1 + m) - (a + b).$$

Як впливає з рівнянь (45) і (46) константа рівноваги залежить від температури. Якщо в (44) підставити вираз енергії Гіббса ( $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ ) і провести перетворення, то одержимо:

$$\Delta H^0 - T \Delta S^0 = - RT \ln K_p,$$

$$\ln K_p = - \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R},$$

або

$$K_p = \exp (- \Delta H^0 / RT) \exp (S^0 / R). \quad (46)$$

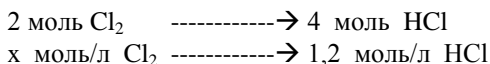
Із зростанням абсолютного значення  $\Delta H$  і зниженням температури чутливість константи рівноваги до змінювання температури підвищується.

**Приклад 10.** Рівновага у системі  $2\text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow 4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$  встановилася при таких концентраціях (моль/л):  $[\text{Cl}_2] = 0,8$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 2,4$ ;  $[\text{HCl}] = 1,2$ ;  $[\text{O}_2] = 1,4$ . Обчислити константу рівноваги і вихідні концентрації  $\text{Cl}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ , вважаючи, що на початку реакції хлороводень у системі був відсутній.

**Розв'язок.** Згідно із законом діючих мас для стану рівноваги константа рівноваги дорівнює:

$$K = \frac{[\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{Cl}_2]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{1,2^4 \cdot 1,4}{0,8^2 \cdot 2,4^2} = 0,788.$$

Позначимо концентрацію витраченого  $\text{Cl}_2$  через  $x$  і складемо пропорцію відповідно до рівняння реакції



$$x = \frac{2 \cdot 1,2}{4} = 0,6 \text{ (моль/л)}$$

Оскільки внаслідок реакції до моменту встановлення рівноваги витрачено 0,6 моль/л  $\text{Cl}_2$ , то його вихідна концентрація дорівнювала:

$$[\text{Cl}_2]_{\text{вих}} = [\text{Cl}_2] + x = 0,8 + 0,6 = 1,4 \text{ (моль/л)}.$$

Перед формулою  $\text{H}_2\text{O}$  в рівнянні реакції стоїть такий самий коефіцієнт, що й перед формулою  $\text{Cl}_2$ , звідки робимо висновок, що витрачена концентрація  $\text{H}_2\text{O}$  теж дорівнює 0,6 моль/л. Тоді вихідна концентрація водяної пари  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{вих}} = [\text{H}_2\text{O}] + x = 2,4 + 0,6 = 3,0 \text{ (моль/л)}$ .

**Приклад 11.** Обчислити рівноважні концентрації речовин у системі  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  при 1023 К, якщо  $K_c = 1$ , а вихідні концентрації  $[\text{CO}]_{\text{вих}} = 3 \text{ моль/л}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{вих}} = 3 \text{ моль/л}$ .

**Розв'язок.** Оскільки початкові концентрації продуктів не вказані, то вважаємо, що вони дорівнювали нулю:  $[\text{CO}_2]_{\text{вих}} = 0$ ;

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{вих}} = 0.$$

Припустимо, що концентрація  $\text{CO}_2$  у ході реакції збільшилася на  $x$  моль/л, тоді рівноважна концентрація  $[\text{CO}] = 0 + x = x$ .

За рівнянням реакції видно, що на стільки ж збільшилася концентрація водню  $[\text{H}_2] = 0 + x = x$  і зменшилися концентрації вихідних речовин, тобто  $[\text{CO}] = 3 - x$  і  $[\text{H}_2\text{O}] = 3 - x$ .

Підставимо рівноважні концентрації у рівняння закону діючих мас

$$K_c = 1 = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x \cdot x}{(3-x)(3-x)}$$

$$\text{Звідки } 9 - 6x + x^2 = x^2,$$

$$6x = 9, \quad x = 1,5.$$

Отже, рівноважні концентрації  $[\text{CO}] = 1,5$  моль/л;

$[\text{H}_2] = 1,5$  моль/л;  $[\text{H}_2\text{O}] = 3 - x = 1,5$  моль/л ;  $[\text{CO}_2] = 3 - x = 1,5$  моль/л.

У тому випадку, коли константа рівноваги невідома, її можна обчислити на основі термодинамічних даних реакції, тобто:

$$K_p = \exp(-\Delta G^0/RT) \quad \text{і} \quad K_c = K_p (RT)^{-\Delta \nu}.$$

## 5.4 Вплив зовнішніх чинників на хімічну рівновагу

Стан хімічної рівноваги за постійних умов може

зберігатися будь-який час. Проте при змінюванні умов стан рівноваги порушується.

*Процес змінювання концентрацій, викликаний порушенням рівноваги, називається зміщенням, або зсувом рівноваги.*

Змінювання зовнішніх чинників може по-різному впливати на швидкість прямої та зворотної реакцій. Внаслідок цього хімічна рівновага зміщується у той чи інший бік. Якщо відбувається збільшення концентрацій речовин, що стоять у правій частині рівняння реакції, то вважають, що рівновага зміщується вліво, тобто у напрямку прямої реакції. А при збільшенні концентрації речовин, що стоять у лівій частині рівняння реакції, рівновага зміщується вправо, у напрямку зворотної реакції.

Через деякий час у системі знову встановиться рівновага, але вже за інших умов.

Характер зміщення рівноваги залежно від дії зовнішніх чинників визначається за **принципом Ле Шател'є** (1882 р.):

*Якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги, подіяти зовнішнім чинником, то рівновага зміщується у напрямі процесу, який послаблює цю дію.*

Принцип Ле Шател'є випливає із закону діючих мас. Якщо система перебуває у рівновазі за умов постійної температури, то при зовнішній дії константа рівноваги залишається сталою. Тому будь-яке змінювання рівноважних концентрацій (або парціальних тисків) однієї чи декількох речовин приводить до такого змінювання рівноважних концентрацій (парціальних тисків), яке забезпечує сталість константи рівноваги.

З принципу Ле Шател'є випливає ряд загальних положень:

-- при збільшенні концентрації деякої речовини, що бере участь у рівновазі, рівновага зміщується у бік витрачання

цієї речовини; при зменшенні концентрації – у бік її утворення;

-- при підвищенні температури рівновага системи, що перебуває у стані рівноваги, зміщується у напрямку ендотермічної реакції, а при зниженні – у бік екзотермічної;

-- підвищення тиску приводить до зміщення рівноваги у бік утворення меншої кількості молекул газу (тобто речовин, які займають менший об'єм), а при зниженні тиску – у бік утворення більшої кількості молекул газу; якщо об'єм системи під час реакції не змінюється, то змінювання тиску не впливає на стан рівноваги;

-- каталізатор, однаково прискорюючи і пряму і зворотню реакції, не зміщує рівновагу, але сприяє її скорішому встановленню.

Принцип Ле Шательє має велике практичне значення, особливо для хімічної промисловості. Однак він справедливий не тільки для хімічних реакцій, а поширюється на всі системи, що перебувають у стані динамічної рівноваги.

**Приклад 12** Як буде зміщуватися рівновага в системі  $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 - Q$  при додаванні  $\text{CH}_4$ ; при збільшенні тиску; при підвищенні температури?

**Розв'язок.**

Якщо в систему додати  $\text{CH}_4$ , тобто збільшити його концентрацію, прискориться пряма реакція і рівновага буде зміщуватися вправо. Прискорення прямої реакції приведе до збільшення концентрації продуктів реакції  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2$  і зменшення концентрації водяної пари. Процес буде протікати до тих пір, поки не встановиться нова рівновага з такими концентраціями усіх компонентів, щоб співвідношення між ними, яке визначається константою рівноваги, залишалось постійним.

Відносно до принципу Ле Шательє збільшення загального тиску у системі зміщує рівновагу в бік зменшення тиску, тобто у бік

зменшення кількості моль газу, що досягається при протіканні зворотної реакції (зліва  $\Sigma v = 3$  моль, справа  $\Sigma v = 5$  моль).

Оскільки пряма реакція ендотермічна, ( $\Delta H > 0$ ), то підвищення температури у системі буде зміщувати рівновагу вправо. Це можна пояснити таким чином. Підвищення температури спричиняє збільшення константи рівноваги:

$$K_p = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2},$$

тому необхідно, щоб добуток концентрацій продуктів реакції зростав значніше, ніж добуток концентрацій вихідних речовин, що реалізується лише при зміщенні рівноваги у бік прямої реакції.

### 5.5 Завдання для самоперевірки

- 1 Що таке хімічна кінетика? Які задачі вона вирішує?
- 2 Що називається молекулярністю реакцій, елементарним актом взаємодії? На які групи поділяються реакції за молекулярністю?
- 3 Охарактеризуйте поняття: швидкість гомогенної реакції.
- 4 У чому полягає різниця між середньою та істинною швидкостями реакції?
- 5 В яких одиницях вимірюється швидкість реакції?
- 6 Від яких чинників залежить швидкість реакції?
- 7 Сформулюйте закон діючих мас. Чи правильно у ролі показників ступенів використовувати стехіометричні коефіцієнти.
- 8 Що називається активованим комплексом?
- 9 Які зіткнення між молекулами є ефективними?
- 10 Охарактеризуйте енергію активації.
- 11 Сформулюйте правило Вант-Гоффа.
- 12 Як відображається вплив температури на швидкість реакції за допомогою рівняння Арреніуса?



- 13 Що називається каталізмом і каталізатором?
- 14 Які речовини називаються промоторами і каталітичними отрутами?
- 15 У чому полягає гомогенний і гетерогенний каталіз?
- 16 Які особливості мають гетерогенні реакції?
- 17 Які реакції належать до оборотних, а які – до необоротних?
- 18 Що є умовою хімічної рівноваги? Що таке хімічна рівновага?
- 19 Виведіть константу хімічної рівноваги і сформулюйте закон діючих мас для стану рівноваги.
- 20 Як константа рівноваги пов'язана з термодинамічними функціями?
- 21 Що називається зміщенням хімічної рівноваги?
- 22 Як впливають на хімічну рівновагу зовнішні фактори?
- 23 Сформулюйте принцип Ле Шательє і поясніть його на прикладі.

## **5.6 Приклади розв'язування типових задач**

Для прикладу розв'яжемо завдання варіанта 26 (табл.5 і табл. 6), вважаючи, що вихідні речовини позначаються А і Б, а продукти реакції – Д і L.

**Задача 1** Визначити тепловий ефект заданої реакції і встановити, до якого типу – екзо- чи ендотермічних процесів – вона належить.

**Розв'язок.** Для визначення теплового ефекту реакції

$\text{H}_2\text{O}_{(p)} + 2\text{ClO}_{2(p)} \Leftrightarrow \text{HClO}_{2(p)} + \text{HClO}_{3(p)}$  за стандартних умов ( $p = 101325 \text{ Па}$  і  $T = 298 \text{ К}$ ) використовуємо наслідок із закону Гесса:

$$\Delta H^0_{298(x.p.)} = \Delta H^0_f(\text{HClO}_2) + \Delta H^0_f(\text{HClO}_3) - \Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta H^0_f(\text{ClO}_2).$$

Підставляємо довідкові значення (табл.4) зміни ентальпій утворення  $\Delta H^0_{f,298}$  всіх учасників реакції (кДж/моль):

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{298(x.p.)} &= -51,88 + (-99,16) - (-285,83) - 2 \cdot 74,89 = \\ &= -14,83 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Від'ємне значення теплового ефекту реакції ( $\Delta H^0_{298(x.p.)} < 0$ ) свідчить, що процес супроводжується виділенням теплоти, тобто реакція екзотермічна.

**Задача 2.** За відомими даними константи рівноваги, початкової концентрації речовини А та її молярної частки, що прореагувала на момент встановлення рівноваги, визначити рівноважні концентрації всіх речовин у системі і початкову концентрацію В.

**Розв'язок.** Вираз для константи рівноваги

$$K = \frac{[\text{HClO}_2] \cdot [\text{HClO}_3]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{ClO}_2]^2} = 4 \cdot 10^{-3} = 0,004.$$

Виходячи з рівняння реакції, робимо висновок, що на 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$  потрібно 2 моль  $\text{ClO}_2$ , а якщо на момент рівноваги в реакцію вступає тільки 0,1 моль  $\text{H}_2\text{O}$ , то з тією

кількістю прореагує 0,2 моль  $\text{ClO}_2$ , утворюючи при цьому 0,1 моль  $\text{HClO}_2$  і 0,2 моль  $\text{HClO}_3$ . Ця кількість і буде рівноважною концентрацією  $\text{HClO}_2$  і  $\text{HClO}_3$ . У реакцію не вступило  $5-0,1 = 4,9$  моль  $\text{H}_2\text{O}$  і  $(x-0,2)$  моль  $\text{ClO}_2$  – ці величини визначають рівноважні концентрації відповідних речовин.

Для зручності складаємо таблицю

| Концентрація                     | Компонент, моль/л        |                    |                     |                     |
|----------------------------------|--------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
|                                  | $\text{H}_2\text{O}$ (A) | $\text{ClO}_2$ (B) | $\text{HClO}_2$ (D) | $\text{HClO}_3$ (L) |
| 1                                | 2                        | 3                  | 4                   | 5                   |
| Початкова                        | 5                        | X                  | -                   | -                   |
| Прореагувало на момент рівноваги | 0,1                      | 0,2                | -                   | -                   |
| Утворилося на момент рівноваги   | -                        | -                  | 0,1                 | 0,1                 |
| Рівноважна                       | 4,9                      | $x-0,2$            | 0,1                 | 0,1                 |

Підставляючи рівноважні концентрації у вираз для  $K_c$ , можемо обчислити початкову концентрацію  $\text{ClO}_2$ :

$$0,004 = \frac{0,1 \cdot 0,1}{4,9 (x-0,2)^2} ; x = 0,52$$

$[\text{ClO}_2]_{\text{поч.}} = 0,52$  моль/л, тоді рівноважна концентрація  $[\text{ClO}_2] = x - 0,2 = 0,52 - 0,2 = 0,32$  (моль/л).

**Задача 3.** За змінюванням концентрацій вихідних речовин визначити швидкість прямої реакції, а за

змінюванням концентрацій продуктів – швидкість зворотної реакції і зробити висновок про напрямок зміщення рівноваги.

**Розв'язок.** Згідно із законом діючих мас

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{\text{пр}} &= k_{\text{пр}} [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{ClO}_2]^2, \\ \mathcal{V}_{\text{зв}} &= k_{\text{зв}} [\text{HClO}_2] \cdot [\text{HClO}_3]. \end{aligned}$$

Після зменшення концентрації  $\text{H}_2\text{O}$  у 32 рази і одночасного збільшення концентрації  $\text{ClO}_2$  у 4 рази швидкість прямої реакції становить:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}'_{\text{пр}} &= k_{\text{пр}} \frac{1}{32} [\text{H}_2\text{O}] \cdot (4[\text{ClO}_2])^2 = \\ &= \frac{1}{2} k_{\text{пр}} [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{ClO}_2]^2 = \frac{1}{2} \mathcal{V}_{\text{пр}} \end{aligned}$$

Отже швидкість прямої реакції зменшилась у 2 рази.

Так само знайдемо змінювання швидкості зворотної реакції, коли концентрація  $\text{HClO}_3$  збільшилась у 6 разів, а концентрація  $\text{HClO}_2$  зменшилась у 16 разів.

$$\begin{aligned} \mathcal{V}'_{\text{зв}} &= k_{\text{зв}} \frac{1}{16} [\text{HClO}_2] \cdot 6[\text{HClO}_3] = \\ &= \frac{3}{8} k_{\text{зв}} [\text{HClO}_2] \cdot [\text{HClO}_3] = \frac{1}{3} \mathcal{V}_{\text{зв}}. \end{aligned}$$

Одночасне зменшення швидкості прямої реакції у 2 рази, а зворотної – у 3 рази приводить до зміщення рівноваги вправо.

**Задача 4.** Визначити, як впливає на зміщення рівноваги системи зменшення тиску і підвищення температури.

**Розв'язок.** Оскільки жоден компонент реакції не перебуває в газоподібному стані, зміна тиску не впливає на зміщення рівноваги через те, що тверді й рідкі речовини практично неможливо стиснути.

Підвищення температури зміщує рівновагу вліво, оскільки зворотна реакція є ендотермічною.

**Задача 5.** На основі даних варіанта 26 (табл.7) обчислити енергію активації за відомими значеннями констант швидкості цієї реакції при  $T_1 = 273$  і  $T_2 = 280$ .

**Розв'язок.** Використуємо рівняння Арреніуса:

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

де  $k_{T_1}$  і  $k_{T_2}$  – константи швидкості при  $T_1$  і  $T_2$ ,  $R$  – молярна газова стала,  $R = 8,3144$  кДж/моль·К,  $E_A$  – енергія активації, Дж/моль.

При переході до десяткових логарифмів і підстановці значення сталої  $R$  :

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_A (T_2 - T_1)}{19,147 T_1 T_2},$$

звідки енергія активації

$$E_A = \frac{19,147 T_1 T_2 \lg(k_{T_2}/k_{T_1})}{T_2 - T_1} =$$

$$= \frac{19,147 \cdot 273 \cdot 280 \lg(7,72 \cdot 10^{-5}/4,04 \cdot 10^{-5})}{280 - 273} =$$

$$= \frac{19,147\ 273\ 280 \lg 1,91}{7} = 58753 \text{ Дж/моль} =$$

$$= 58,75 \text{ кДж/моль.}$$

**Задача 6.** Обчислити температурний коефіцієнт реакції  $\gamma$  за відомими значеннями  $T_1$  і  $T_2$ .

**Розв'язок.** Використаємо правило Вант-Гоффа:

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

Підставляємо дані згідно з умовою варіанта 26 і логарифмуємо попередній вираз

$$\lg \frac{7,72 \cdot 10^{-5}}{4,04 \cdot 10^{-5}} = \frac{280 - 273}{10} \lg \gamma,$$

$$\lg 1,9 = 0,7 \lg \gamma,$$

$$\lg \gamma = \frac{\lg 1,9}{0,7} = \frac{0,28}{0,7} = 0,4; \quad \gamma = 2,5.$$

**Задача 7.** Визначити зміну швидкості реакції при підвищенні температури від  $T_1$  до  $T_2$ .

**Розв'язок.** Підставляємо дані у рівняння Вант-Гоффа

$$\frac{V_{T1}}{V_{T2}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 2,5^{(280-273)/10} = 2,5^{0,7},$$

$$\lg \frac{V_{T1}}{V_{T2}} = 0,7 \cdot \lg 2,5 = 0,7 \cdot 0,4 = 0,28,$$

$$\frac{V_{T2}}{V_{T1}} = 1,9.$$

**Задача 8.** Визначити зміну енергії Гіббса заданої реакції.

**Розв'язок.** За значенням константи рівноваги енергія Гіббса

$$\begin{aligned} \Delta G^0_{298} &= -2,3 RT \lg K_c = \\ &= -2,3 \cdot 8,3144 \cdot 298 \cdot \lg 4 \cdot 10^{-3} = 102,58 \text{ (кДж/моль)}. \end{aligned}$$

### 5.7 Завдання для індивідуальної роботи

1 Відповідно до номеру варіанта за даними табл.5 визначити тепловий ефект реакції  $\Delta H^0_{298}$  (використовуючи довідкову табл.4) і встановити, до якого типу – екзо- чи ендотермічного – належить реакція.

Таблиця 5

| Варіант | Рівняння реакції | $K_c$ |
|---------|------------------|-------|
|         |                  |       |

| 1  | 2   | 3     |
|----|---|-------|
| 1  | $\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{NO}_{2(\text{r})} \Leftrightarrow \text{SO}_{3(\text{r})} + \text{NO}_{(\text{r})}$                              | 42    |
| 2  | $\text{PCl}_{3(\text{r})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_{3(\text{p})} + 3\text{HCl}_{(\text{r})}$        | 54    |
| 3  | $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \Leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$                       | ?     |
| 4  | $\text{PCl}_{5(\text{r})} \Leftrightarrow \text{PCl}_{3(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$   | 64    |
| 5  | $\text{NH}_{3(\text{p})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} \Leftrightarrow \text{NH}_4^+_{(\text{p})} + \text{OH}^-_{(\text{p})}$                 | 120   |
| 6  | $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{p})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \Leftrightarrow 2\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$                    | ?     |
| 7  | $\text{COCl}_{2(\text{r})} \Leftrightarrow \text{CO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$  | ?     |
| 8  | $\text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{SO}_{3(\text{r})} \Leftrightarrow \text{CS}_{2(\text{r})} + 4\text{O}_{2(\text{r})}$                            | 58    |
| 1  | 2   | 3     |
| 9  | $2\text{PbS}_{(\text{kp})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} \Leftrightarrow 2\text{PbO}_{(\text{kp})} + 2\text{SO}_{3(\text{r})}$                        | ?     |
| 10 | $\text{Si}_{(\text{kp})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \Leftrightarrow \text{SiO}_{2(\text{kp})} + 2\text{H}_{2(\text{r})}$                  | ?     |
| 11 | $2\text{F}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} \Leftrightarrow 4\text{HF}_{(\text{p})} + \text{O}_{2(\text{r})}$                     | 70    |
| 12 | $2\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} \Leftrightarrow 4\text{HCl}_{(\text{p})} + \text{O}_{2(\text{r})}$                   | 18    |
| 13 | $\text{CO}_{(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \Leftrightarrow \text{CH}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$                      | ?     |
| 14 | $4\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \Leftrightarrow 2\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$                   | 30    |
| 15 | $2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} \Leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})}$                      | 40    |
| 16 | $2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{SO}_{3(\text{p})} \Leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})}$ | ?     |
| 17 | $\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \Leftrightarrow \text{CO}_{(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})}$                      | 15    |
| 18 | $2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \Leftrightarrow 2\text{NOCl}_{(\text{r})}$   | 100   |
| 19 | $\text{SO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} \Leftrightarrow 3\text{S}_{(\text{kp})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$           | ?     |
| 20 | $\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \Leftrightarrow 2\text{CO}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})}$                             | 55    |
| 21 | $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{NO}_{2(\text{r})} \Leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{NO}_{(\text{r})}$                               | 600   |
| 22 | $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{p})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} \Leftrightarrow \text{HNO}_{3(\text{p})} + \text{HNO}_{2(\text{p})}$          | ?     |
| 23 | $\text{PCl}_{5(\text{kp})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} \Leftrightarrow \text{POCl}_{3(\text{p})} + 2\text{HCl}_{(\text{p})}$                | ?     |
| 24 | $\text{NH}_{3(\text{r})} + \text{HNO}_{2(\text{p})} \Leftrightarrow \text{N}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$                    | 45    |
| 25 | $2\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \Leftrightarrow 2\text{CO}_{(\text{r})} + 4\text{H}_{2(\text{r})}$                             | ?     |
| 26 | $\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} + 2\text{ClO}_{2(\text{p})} \Leftrightarrow \text{HClO}_{2(\text{p})} + \text{HClO}_{3(\text{p})}$               | 0,004 |



2 На основі даних табл. 6 згідно з номером варіанта для зазначеної реакції (табл.5) виконати завдання.

Таблиця 6

| Варіант | Концентрації речовин, моль/л |                   |                |               |                   |                |                |                |
|---------|------------------------------|-------------------|----------------|---------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
|         | А                            |                   |                | В             |                   |                | Д              | Л              |
|         | Початко<br>ва                | Прореаг<br>у вало | Рівнова<br>жна | Початко<br>ва | Прореаг<br>у вало | Рівнова<br>жна | Рівнова<br>жна | Рівнова<br>жна |
| 1       | 2                            | 3                 | 4              | 5             | 6                 | 7              | 8              | 9              |
| 1       | 3                            | ?                 | ?              | 4             | 0,8               | ?              | ?              | ?              |
| 2       | ?                            | ?                 | ?              | 0,8           | 0,6               | ?              | -              | ?              |
| 3       | 1                            | ?                 | ?              | 0,8           | 0,2               | ?              | ?              | ?              |
| 4       | 5                            | ?                 | ?              | -             | -                 | -              | 0,5            | -              |
| 5       | ?                            | ?                 | 2,5            | ?             | ?                 | ?              | 0,1            | 1,0            |
| 6       | 0,5                          | 0,4               | ?              | ?             | ?                 | 0,2            | ?              | ?              |
| 7       | 5                            | 1                 | ?              | -             | -                 | -              | ?              | ?              |
| 8       | ?                            | ?                 | ?              | 7             | ?                 | 2              | ?              | 5              |
| 9       | -                            | -                 | -              | 2             | 0,8               | ?              | -              | ?              |
| 10      | -                            | -                 | -              | 0,6           | ?                 | ?              | -              | 0,2            |
| 11      | ?                            | ?                 | ?              | -             | -                 | -              | -              | 0,3            |
| 12      | 0,3                          | ?                 | 0,2            | -             | -                 | -              | -              | ?              |
| 13      | 0,4                          | 0,2               | ?              | 1,0           | ?                 | ?              | ?              | ?              |
| 14      | ?                            | ?                 | 2              | ?             | ?                 | ?              | ?              | 1,0            |
| 15      | 0,3                          | ?                 | ?              | 0,2           | ?                 | ?              | 0,1            | ?              |
| 16      | ?                            | 0,2               | 0,1            | -             | -                 | -              | ?              | -              |
| 17      | ?                            | ?                 | ?              | 0,4           | ?                 | ?              | ?              | 0,3            |
| 18      | ?                            | ?                 | ?              | 0,4           | 0,3               | ?              | ?              | -              |
| 19      | 0,8                          | ?                 | ?              | 0,6           | 0,1               | ?              | -              | ?              |
| 20      | ?                            | ?                 | ?              | ?             | ?                 | 0,2            | 0,4            | ?              |
| 21      | 0,3                          | 0,2               | ?              | ?             | ?                 | ?              | ?              | ?              |
| 22      | ?                            | ?                 | 0,3            | 0,6           | 0,4               | ?              | ?              | ?              |
| 23      | -                            | -                 | -              | ?             | ?                 | 0,2            | ?              | 0,5            |
| 24      | ?                            | ?                 | ?              | -             | -                 | -              | 0,9            | -              |
| 25      | 0,4                          | 0,2               | ?              | 0,8           | ?                 | ?              | ?              | ?              |
| 26      | 5                            | 0,1               | ?              | ?             | 0,2               | ?              | ?              | ?              |

\*Збільшення тиску і температури позначено знаком “+”, а зменшення – знаком “-”.

| Варіант | Зміна концентрацій (у скільки разів) |            |             |            |             |            |             |            | Зміння швидкості (у скільки разів) |                 | Зміння тиску* | Зміння температури* |
|---------|--------------------------------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|------------------------------------|-----------------|---------------|---------------------|
|         | А                                    |            | В           |            | Д           |            | Л           |            | 9 <sub>пр</sub>                    | 9 <sub>зв</sub> |               |                     |
|         | Збільшилася                          | Зменшилася | Збільшилася | Зменшилася | Збільшилася | Зменшилася | Збільшилася | Зменшилася |                                    |                 |               |                     |
| 10      | 11                                   | 12         | 13          | 14         | 15          | 16         | 17          | 18         | 19                                 | 20              | 21            |                     |
| 1       | 2                                    | -          | -           | 4          | -           | 9          | -           | -          | ?                                  | 4               | +             | -                   |
| 2       | -                                    | ?          | -           | 3          | -           | -          | -           | 8          | 9                                  | ?               | -             | -                   |
| 3       | -                                    | -          | 5           | -          | 2           | -          | -           | 6          | ?                                  | ?               | +             | +                   |
| 4       | 8                                    | -          | -           | -          | 2           | -          | 4           | -          | ?                                  | ?               | +             | +                   |
| 5       | ?                                    | ?          | ?           | ?          | -           | 2          | 2           | -          | 16                                 | ?               | -             | -                   |
| 6       | -                                    | 5          | 10          | -          | ?           | ?          | ?           | ?          | ?                                  | 10              | -             | +                   |
| 7       | 4                                    | -          | -           | -          | 2           | -          | -           | 6          | ?                                  | ?               | +             | +                   |
| 8       | -                                    | 9          | 3           | -          | -           | 8          | 2           | -          | ?                                  | ?               | -             | -                   |
| 9       | -                                    | -          | ?           | ?          | -           | -          | ?           | ?          | 8                                  | 16              | +             | +                   |
| 10      | -                                    | -          | 4           | -          | -           | -          | -           | 3          | ?                                  | ?               | +             | +                   |
| 11      | 5                                    | -          | -           | -          | -           | -          | 10          | -          | ?                                  | ?               | -             | -                   |
| 12      | 3                                    | ?          | -           | -          | -           | -          | -           | 2,5        | 2,5                                | ?               | -             | -                   |
| 13      | 6                                    | -          | -           | -          | ?           | ?          | ?           | ?          | ?                                  | 25              | +             | -                   |
| 14      | 2                                    | -          | -           | 4          | -           | 3          | -           | 3          | ?                                  | 9               | +             | +                   |
| 15      | 3                                    | -          | -           | 3          | -           | 9          | 3           | -          | ?                                  | ?               | -             | -                   |
| 16      | 4                                    | -          | -           | -          | ?           | ?          | -           | -          | ?                                  | 4               | +             | +                   |
| 17      | ?                                    | ?          | ?           | ?          | -           | 5          | -           | 2          | 26                                 | ?               | -             | +                   |
| 18      | 4                                    | -          | -           | 4          | -           | 6          | -           | -          | ?                                  | ?               | -             | +                   |
| 19      | -                                    | 8          | 2           | -          | -           | -          | ?           | 2          | ?                                  | ?               | -             | -                   |
| 20      | ?                                    | ?          | ?           | ?          | 4           | -          | -           | 8          | 64                                 | ?               | -             | -                   |
| 21      | 12                                   | -          | -           | 18         | 27          | -          | -           | 9          | ?                                  | ?               | +             | +                   |
| 22      | 15                                   | -          | -           | 5          | -           | 18         | 3           | -          | ?                                  | ?               | -             | -                   |
| 23      | 5                                    | -          | 8           | -          | ?           | 7          | ?           | ?          | ?                                  | 8               | +             | +                   |
| 24      | ?                                    | ?          | -           | -          | -           | 8          | -           | -          | 24                                 | ?               | +             | -                   |
| 25      | -                                    | 9          | 3           | -          | 12          | -          | -           | 2          | ?                                  | ?               | -             | -                   |
| 26      | -                                    | 32         | 4           | -          | 6           | -          | -           | 18         | ?                                  | ?               | -             | +                   |

4 Розв'язати завдання згідно з номером варіанта за даними табл.8

Таблиця 8

| Варіант | Завдання   |
|---------|--|
| 1       | 2  |
| 1       | Початкові концентрації реагуючих речовин у системі $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$ дорівнювали (моль/л): $C(\text{H}_2\text{O}) = 0,9$ ; $C(\text{CO}) = 0,8$ ; $C(\text{CO}_2) = 0,7$ ; $C(\text{H}_2) = 0,5$ . Обчислити концентрації всіх речовин після того, коли 75% CO провзаємодіяло.    |
| 2       | Константа швидкості реакції $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons 3\text{C}$ дорівнює $0,6 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \text{ с}$ . Початкові концентрації (моль/л): $C_{\text{A}} = 5,0$ ; $C_{\text{B}} = 3,0$ . Внаслідок реакції концентрація речовини В набула значення 1,0 моль/л. Якими стали концентрації речовин А та В, як змінилася швидкість реакції? |
| 3       | Константа швидкості реакції $2\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ дорівнює $5 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{хв}$ , початкова концентрація $\text{N}_2\text{O}$ – 6,0 моль/л. Визначити початкову швидкість реакції та швидкість у момент, коли розкладеться 20% $\text{N}_2\text{O}$ .                                      |
| 4       | Як зміняться швидкості прямої і зворотної реакцій у системі $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$ , якщо тиск підвищити у 3 рази?  |
| 5       | Визначити температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при зниженні температури на $45^{\circ}$ реакція сповільнішала у 30 разів.  |
| 6       | При 393 К реакція закінчується за 25 хв. Через який час закінчиться ця реакція при 443 К, якщо температурний коефіцієнт реакції дорівнює 2,5?  |

| 1  | 2  |
|----|--|
| 7  | На скільки необхідно підвищити температуру, щоб швидкість реакції зростає у 50 разів? Температурний коефіцієнт цієї реакції дорівнює 2,3.  |
| 8  | Як зміниться швидкість прямої реакції у системі $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ , якщо концентрацію $N_2$ збільшили у 3 рази, а концентрацію $H_2$ – у 5 разів?  |
| 9  | Через деякий час після початку реакції $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O_{(r)}$ концентрації речовин були (моль/л): $C(NH_3) = 0,9$ ; $C(O_2) = 2,0$ ; $C(NO) = 3,0$ . Обчислити концентрацію водяної пари у цей момент і початкові концентрації вихідних речовин. |
| 10 | Константа рівноваги у системі $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ складає $0,1 \text{ л}^2/\text{моль}^2$ . Рівноважні концентрації (моль/л): $C(H_2) = 3,0$ ; $C(NH_3) = 9,0$ . Розрахувати вихідну і рівноважну концентрації азоту.                      |
| 11 | Рівноважні концентрації речовин у системі $Cl_2 + CO \rightleftharpoons COCl_{2(r)}$ були (моль/л): $C(Cl_2) = 5,0$ ; $C(CO) = 3,6$ ; $C(COCl_2) = 9,0$ . Визначити вихідні концентрації $Cl_2$ і $CO$ .   |
| 12 | Реакція протікає згідно з рівнянням $2A_{(r)} \rightleftharpoons B_{(r)}$ . Початкова концентрація речовини А була 0,5 моль/л. Константа рівноваги 0,5 л/моль. Знайти рівноважні концентрації.   |
| 13 | Константа дисоціації HI на $H_2$ та $I_2$ дорівнює 0,12. Визначити рівноважні концентрації всіх речовин, якщо спочатку було взято 5 моль HI, а об'єм посудини дорівнює 10 л.   |
| 14 | Чи буде зміщуватися рівновага в системі $2N_2O \rightleftharpoons 2N_2 + O_2 - 163,1 \text{ кДж}$ , якщо підвищити тиск у 3 рази і одночасно знизити температуру на $50^\circ\text{C}$ , причому температурний коефіцієнт прямої реакції                     |

|    |   |
|----|---|
|    | дорівнює 3,3, а зворотної – 2,7?  |
| 1  | 2   |
| 15 | У який бік зміститься рівновага у системі $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NOCl}$ – 73,6 кДж, якщо загальний тиск зменшити у 2 рази і одночасно підвищити температуру на $30^\circ\text{C}$ ? Температурні коефіцієнти прямої і зворотної реакцій відповідно дорівнюють 2 і 3.               |
| 16 | Константа рівноваги у системі $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$ при деякій температурі дорівнює 1. Рівноважні концентрації речовин (моль/л): $C(\text{H}_2\text{O}) = 0,6$ ; $C(\text{CO}_2) = 0,8$ . Обчислити вихідну концентрацію $\text{CO}$ .             |
| 17 | Чому змінювання тиску у системі $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ зміщує рівновагу, а в системі $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$ – ні? Відповідь дати на підставі розрахунків швидкостей прямої і зворотної реакцій у цих системах до і після змінювання тиску. |
| 18 | У скільки разів зміниться швидкість реакції $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ , якщо концентрацію $\text{SO}_2$ збільшити, а концентрацію $\text{O}_2$ зменшити у 2 рази ?  |
| 19 | У системі $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ концентрацію $\text{CO}$ підвищили від 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацію $\text{Cl}_2$ - від 0,02 до 0,06 моль/л. У скільки разів збільшилася швидкість реакції?   |
| 20 | У скільки разів необхідно збільшити концентрацію метану в системі $\text{CH}_4 + 2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$ , щоб при зменшенні концентрації хлора у 4 рази швидкість прямої реакції не змінилася ?  |

| 1  | 2  |
|----|--|
| 21 | Константа рівноваги у системі $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ дорівнює 1. Визначити: а) скільки відсотків $\text{CO}_2$ прореагує, якщо змішати 1 моль $\text{CO}_2$ і 5 моль $\text{H}_2$ ; б) в яких об'ємних співвідношеннях змішані $\text{CO}_2$ і $\text{H}_2$ , якщо до встановлення стану рівноваги прореагувало 90 % водню від початкової кількості. |
| 22 | Константа рівноваги у системі $\text{FeO}(\text{кр}) + \text{CO}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{кр}) + \text{CO}_2(\text{г})$ дорівнює 0,5. Обчислити рівноважні концентрації $\text{CO}$ і $\text{CO}_2$ , якщо їх початкові концентрації становили відповідно (моль/л): 0,05 і 0,01.   |
| 23 | Початкові концентрації $\text{NO}$ і $\text{Cl}_2$ у системі $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NOCl}$ дорівнюють відповідно (моль/л) : 0,5 і 0,2. Знайти константу рівноваги, якщо до моменту рівноваги прореагувало 20 % $\text{NO}$ .   |
| 24 | Для системи $\text{H}_2 + \text{Br}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{г})$ за деяких умов константа рівноваги дорівнює 1. Визначити склад ( в об'ємних відсотках) рівноважної реакційної суміші, якщо початкова суміш містила 3 моль $\text{H}_2$ і 2 моль $\text{Br}_2$ .  |
| 25 | Рівноважні концентрації у системі $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ дорівнюють (моль/л): $[\text{NO}] = 0,08$ ; $[\text{O}_2] = 0,03$ ; $[\text{NO}_2] = 0,01$ . Розрахувати константу рівноваги і початкові концентрації $\text{NO}$ і $\text{O}_2$ .   |
| 26 | У посудину ємністю 0,5 л помістили 0,5 моль $\text{H}_2$ і   |

|  |   |
|--|---|
|  | 0,5 моль $N_2$ . За деяких умов до моменту рівноваги утворилось 0,02 моль $NH_3$ . Обчислити рівноважні концентрації $N_2$ і $H_2$ , а також константу рівноваги. |
|--|---|

## ЗМІСТ

|  |    |
|--|----|
| 4 Хімічна кінетика .....   | 3  |
| 4.1 Загальні поняття.....  | 3  |
| 4.2 Швидкість хімічної реакції.....                                | 5  |
| 4.2.1 Залежність швидкості реакції від концентрації реагентів..... | 8  |
| 4.2.2 Енергія активації.....                                       | 14 |
| 4.2.3 Вплив температури на швидкість реакції.....                  | 17 |
| 4.2.4 Каталіз.....   | 18 |
| 4.3 Швидкість гетерогенних реакцій.....                            | 22 |
| 5 Хімічна рівновага.....   | 25 |
| 5.1 Необоротні і оборотні хімічні реакції.....                     | 25 |
| 5.2 Умова хімічної рівноваги.....                                  | 26 |
| 5.3 Константа хімічної рівноваги.....                              | 26 |
| 5.4 Вплив зовнішніх чинників на хімічну рівновагу....              | 30 |
| 5.5 Завдання для самоперевірки.....                                | 33 |
| 5.6 Приклади розв'язування типових завдань.....                    | 34 |
| 5.7 Індивідуальні домашні завдання.....                            | 40 |