

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Задание для самостоятельной подготовки №1 (100 б). (сдать до первой контрольной).

Формальная кинетика.

1. Для простой обратимой реакции



известно изменение энергии Гиббса ΔG . Исходя из уравнения изотермы химической реакции, найдите отношение скоростей прямой и обратной реакций W_+/W_- .

2. Восстановление NO водородом приводит к образованию азота и воды. Если исходные газы взяты в равных количествах при общем давлении 0.454 атм., то время полупревращения равно 102 с, если начальное давление было 0.384 атм., то время полупревращения равно 140 с. $V = \text{const}$. Определите порядок реакции.

3. Рассчитайте с максимально доступной точностью константу скорости необратимой мономолекулярной реакции, используя следующие экспериментальные данные:

Время, мин	0	1	2.2	3.5	6
Концентрация реагента, М	0.5	0.41	0.3	0.22	0.12

4. До того, как в 1889 году Аррениус предложил своё знаменитое уравнение для описания зависимости константы скорости от температуры, разными авторами использовались разные эмпирические формулы для $k(T)$. Например,

Автор	Год	Химическая реакция	Предлагаемое уравнение для k . $A - \text{const}$, $T - \text{абс. температура}$	Температурный диапазон T , К
Худ	1885	Окисление железа под действием ClO_3^- (H_2SO_4)	$k = A \cdot (1.093)^{T-263}$	283–303

Чему равна энергия активации этой реакции, если полученные данные описать уравнением Аррениуса?

5. В водно-спиртовом растворе трет-бутилхлорид гидролизуеться с образованием трет-бутанола и HCl , реакция имеет первый порядок по трет-бутилхлориду. При исследовании кинетики реакции студенты получили следующую зависимость электропроводности раствора от времени (единицы измерения электропроводности не указаны)

Время, с	0	280	530	780	1030	1280	20000
Электропроводность	0	0,057	0,087	0,11	0,129	0,143	0,1776

Найдите константу скорости реакции.

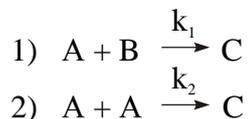
6. Определите по приведенным в таблице данным порядок и константу скорости изомеризации цианата аммония в мочевины (NH_2CONH_2) в водном растворе с начальной

концентрацией $[\text{NH}_4\text{CNO}]_0 = 0.382 \text{ M}$. Чему равна концентрация цианата аммония спустя 300 мин после начала реакции?

t, min	0	20.0	50.0	65.0	150
C(мочевины), M	0	0.117	0.202	0.23	0.295

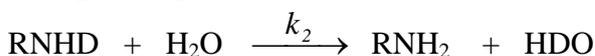
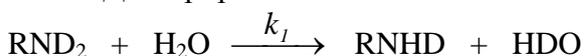
Сложные реакции.

7. Вещество **A** может принимать участие в двух параллельных процессах:



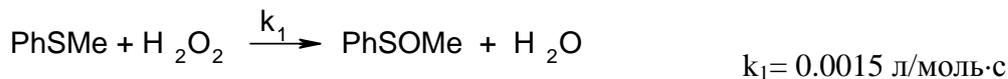
$\text{A}(0)=\text{B}(0)=a$, $\text{C}(0)=\text{D}(0)=0$. Найти состав смеси после завершения реакций, если $k_1=k_2$.

8. Дейтерированный алкиламин взаимодействует с большим избытком воды по схеме

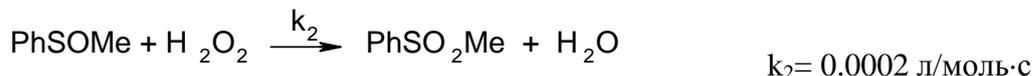


Найти максимальную концентрацию RNHD, если $k_1 = 2k_2$, а в начальный момент времени в системе был только дейтерированный алкиламин с концентрацией X_0 .

9. В большом избытке H_2O_2 метилфенилсульфид (начальная концентрация C_0) может реагировать с H_2O_2 по схеме



Образующийся сульфоксид может в дальнейшем окисляться до сульфона:



Определить концентрации сульфида, сульфоксида и сульфона в момент, когда концентрация сульфоксида достигнет максимума.

Квазиравновесное и квазистационарное приближения.

10. Комплекс Co^{II} устойчив в растворе чистого CHCl_3 . Однако, если в системе присутствует метанол, Co^{II} окисляется по схеме:



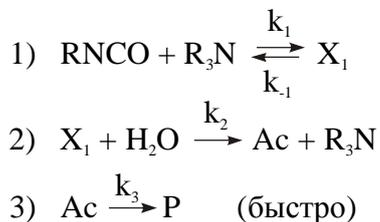
где: $\text{X}^{\text{II}} \equiv \text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})$, $\text{X}^{\text{III}} \equiv \text{Co}^{\text{III}}\text{O}_2(\text{MeOH})$, $\text{P}^+ \equiv \text{Co}^{\text{III}}(\text{MeOH})^+$

Не знавший об этом студент приготовил 10^{-3} M раствор Co^{II} в хлороформе, содержащем 0.11 M метанола, и ушёл на обед. Оценить, через какое время содержание кобальта (III) составит 50 % от исходного количества кобальта, если раствор насыщен кислородом до

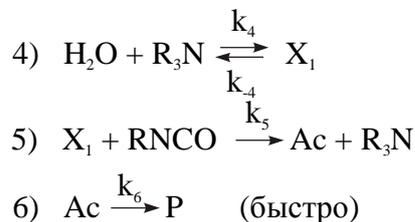
концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ М, а равновесие в первой реакции устанавливается быстро. X^{III} – реакционноспособная частица.

11. Гидролиз изоцианатов может протекать по одному из двух механизмов, в каждом из которых лимитирующей стадией является образование карбаминовой кислоты.

Механизм 1

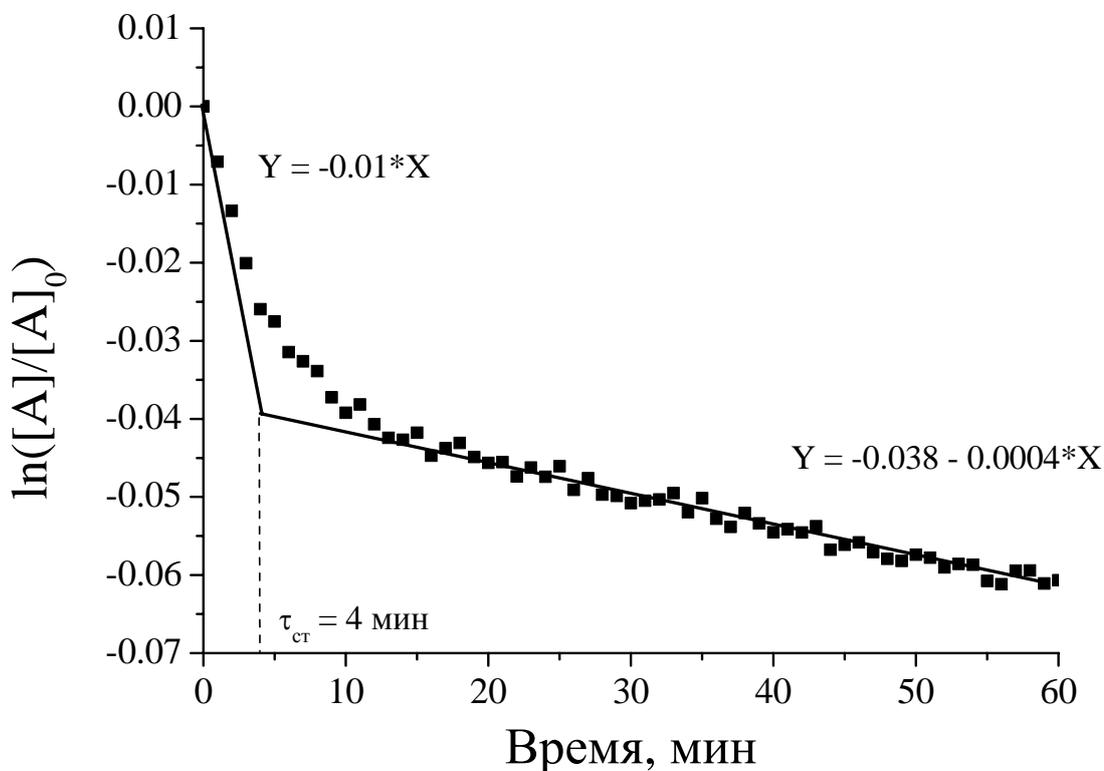
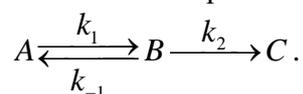


Механизм 2



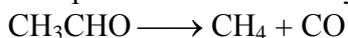
Концентрации промежуточных комплексов X_1 и X_2 предполагаются квазистационарными. P – продукты, Ac – кислота. Получите выражения для скорости реакции для двух предполагаемых механизмов.

12. Оцените по представленной на рисунке экспериментальной кинетической кривой константы скорости элементарных стадий, если известен механизм реакции:



Реакции при постоянном давлении.

13. В реактор идеального смешения объемом 1.0 л при температуре 520°C и давлении 1 атм подается чистый ацетальдегид с объемной скоростью 20 мл/с. В реакторе происходит необратимая мономолекулярная реакция разложения ацетальдегида на метан и СО



с константой скорости $k = 2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Найти концентрацию ацетальдегида на выходе реактора, предполагая, что реактор работает в стационарном режиме.

14. Реактор идеального вытеснения состоит из двух одинаковых ступеней, между которыми имеется теплообменник. Температура первой ступени 200°C, температура второй ступени 180°C.



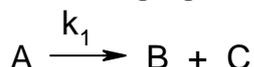
В реакторах идет реакция изомеризации вещества $A \rightarrow B$. Степень превращения после первой ступени равна 50%. Чему равна степень превращения на выходе из реактора, если время контакта одинаково для первой и второй ступеней, а энергия активации этой реакции равна 100 кДж/моль.

15. В реакторе идеального вытеснения при 450°C и 1 атм происходит пиролиз метанола

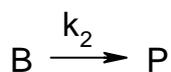


Найдите константу скорости реакции, если при времени контакта $\tau = 1.33 \text{ с}$ глубина пиролиза составляет 75%.

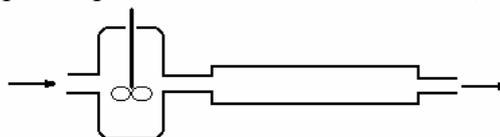
16. Получение продукта Р из исходного А проходит в 2 стадии. На первой чистый газообразный А подаётся в реактор полного смешения (объем 1 л, скорость подачи 0.1 л/с, степень превращения 0.95), в котором происходит реакция



Получившаяся смесь сразу же подаётся на вход реактора идеального вытеснения (объем 1 л), в котором идёт реакция



Причём известно, что $10k_2 = k_1$. Определить выход Р (%) по исходному А.

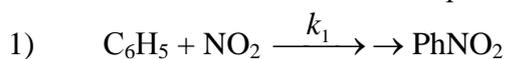


Задание для самостоятельной подготовки №2 (100 б). (сдать до второй контрольной).

Теория столкновений.

17. Используя теорию столкновений, рассчитайте предэкспоненциальный множитель для константы скорости бимолекулярной реакции атомов O и N при температуре 400 К. оцените стандартную энтропию образования активированного комплекса в этой реакции (стандартное состояние 1 атм). Радиус атома кислорода 0.066 нм, радиус атома азота 0.071 нм. Что является продуктом этой реакции.

18. Отношение констант скоростей газозависимых реакций



составляет $k_1/k_2 = 4$ при $T = -15^\circ\text{C}$ и $k_1/k_2 = 2.2$ при $T = 96^\circ\text{C}$. Рассчитайте по этим данным разницу энергий активации первой и второй реакций и отношение их стерических факторов.

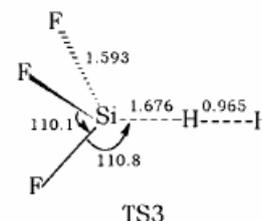
19. В баллоне высотой 1 м и диаметром 20 см находится водород под давлением 10 атм. В него закачивают небольшое количество CO. Считая, что конвекция отсутствует, оценить время, через которое баллоном можно будет пользоваться для проведения экспериментов.

20. Оценить отношение эффективных сечений столкновения $\sigma_{O, Xe} / \sigma_{O, Ar}$ при 3500 К, если отношение констант скорости рекомбинации атомов кислорода в атмосфере ксенона и аргона при этой температуре составляет $K_{Xe} / K_{Ar} = 6.3$.

Теория переходного комплекса.

21. Используя теорию активированного комплекса, определить температурную зависимость константы скорости простой тримолекулярной реакции $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ при температурах, близких к комнатной. Найти связь между истинной и наблюдаемой (аррениусовской) энергиями активации в предположении нелинейного активированного комплекса.

22. В распоряжение российской разведки попал обрывок секретного доклада китайского ученого Yueshu Gu (2001), в котором приводятся следующие параметры переходного комплекса для реакции $\text{SiF}_3\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{SiF}_3 + \text{H}_2$



	Vibrational frequencies, cm^{-1}	Energy, kcal/mol
SiHF_3	307, 307, 422, 854, 879, 879, 1015, 1015, 2463	-20
\neq	184, 184, 302, 302, 406, 836, 970, 970, 1108, 1108, 1248	-10

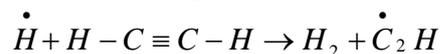
Оцените константу скорости реакции при 300 К, предполагая, что моменты инерции, а также массы переходного комплекса и трифторсилана примерно равны. При расчете колебательных статсумм учитывать только колебания с $\theta/T < 3$.

23. Найти энергию активации, предэкспоненциальный фактор, а также стандартные энтальпию и энтропии активации для константы скорости газовой бимолекулярной реакции, абсолютное значение которой дается выражением

$$k = BT^3 e^{-\frac{A}{RT}} \frac{cM^3}{c}$$

В качестве стандартного состояния взять $c_0 = 1 \text{ М}$.

24. По методу активированного комплекса проведите расчет предэкспоненциального множителя в реакции

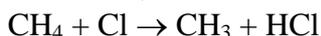


Активированный комплекс считать линейным. Межатомные расстояния: С-Н в молекуле ацетилене – 1.06 Å; C≡C в молекуле ацетилене и все расстояния в активированном комплексе – 1.2 Å. Колебательными статсуммами пренебречь. Температура 500 К.

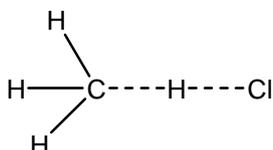
Изотопный эффект.

25. Оценить кинетический изотопный эффект для распада хлороформа и трихлороформа (отщепление изотопа водорода) при 500 К. Волновое число валентного колебания С-Н в хлороформе 3032 см^{-1} , вкладом деформационных колебаний пренебречь.

26. Оценить отношение констант скорости при 200 К для реакций



учитывая, что частота валентного колебания С-Н в молекуле метана равна 3000 см^{-1} . Реакции протекают через трехцентровый активированный комплекс, причем атомы С-Н-Cl лежат на одной прямой, а положения атомов водорода в метильной группе эквивалентны:



Влияние растворителя.

27. Оценить константу скорости реакции диссоциации воды $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ при 25°C , если коэффициенты диффузии OH^- и H^+ составляют $5 \cdot 10^{-5}$ и $10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, $R_{OH^-} + R_{H^+} = 7 \text{ Å}$. Ионы рекомбинируют при каждом столкновении.

28. М. Cyfert и др. исследовали окисление комплекса Fe(II) периодат-анионом в водном растворе в присутствии большого избытка Na_2SO_4 . Оцените по приведенным данным произведение зарядов реагирующих частиц в активированном комплексе, используя теорию Дебая-Хюккеля во втором приближении (в виде $\lg\left(\frac{k}{k_0}\right) = 1.02 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$). Что можно сказать о заряде активированного комплекса?

$[Na_2SO_4], \text{ М}$	0.005	0.05	0.2
$k, \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$	0.224	0.321	0.462

29. Оцените эффективную константу скорости рекомбинации этоксильных радикалов. Стерический фактор равен 10-1, радиус радикала 2.5 Å, T = 298 К. Реакция происходит в диэтиловом эфире с вязкостью $\eta = 0.222 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

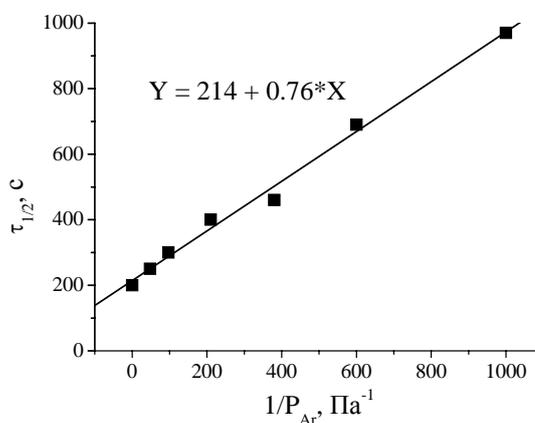
30. Глицериновый раствор декана облучается узкополосным Ик-лазером с длиной волны 870 см^{-1} . При этом происходит распад декана на пентильные радикалы, которые затем рекомбинируют.

В газовой фазе рекомбинация пентильных радикалов протекает без энергии активации с константой скорости $5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$. Оценить температуру, при которой эта же реакция будет протекать в глицериновом растворе в кинетической области, если зависимость вязкости глицерина от температуры в области 0-90°C описывается выражением:

$$\eta[\text{Па} \cdot \text{с}] = 12.1 \cdot e^{-0.1(T[\text{K}]-273)}$$

Быстрые реакции

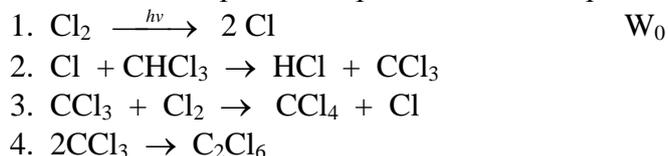
31. Зависимость времени полупревращения от давления аргона для реакции мономолекулярного разложения ацетальдегида, протекающей в газовой фазе, представлена на рисунке. Условия эксперимента: T = 822 К, начальное давление CH_3CHO составляет 10^{-1} Па. Рассчитать по этим данным константу скорости стадии активации молекулы альдегида. Оценить константу скорости стадии распада возбужденной молекулы ацетальдегида, если константа скорости ее дезактивации $k_d = 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$.



Задание для самостоятельной подготовки №3 (100 б). (сдать до третьей контрольной).

Цепные неразветвленные реакции.

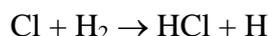
32. В эквимолекулярной смеси CHCl_3 и Cl_2 при $P = 1$ атм и $T = 380$ К в условиях фотохимического инициирования протекает цепная реакция



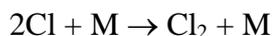
Энергии связей $\text{Cl} - \text{Cl}$ и $\text{Cl} - \text{CCl}_3$ равны 252 и 319 кДж/моль, соответственно. Найдите эффективный порядок реакции и эффективную энергию активации процесса.

33. 1 см^3 раствора органического вещества R_2 в ацетонитриле поглощает 0.862 мВт световой энергии с длиной волны $\lambda = 313$ нм. Под действием поглощаемого излучения R_2 распадается на радикалы R^\cdot , которые затем рекомбинируют с эффективной константой $k_{\text{эфф}} = 10^{10} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. Найти квантовый выход реакции образования радикалов, если стационарная концентрация радикалов в растворе $[\text{R}^\cdot]_{\text{ст}} = 10^{-8} \text{ М}$.

34. Рассчитайте длину цепи хлорирования водорода для стехиометрической смеси при инициировании реакции светом интенсивностью $10^{14} \text{ квантов} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ (коэффициент поглощения света молекулярным хлором равен $10^{-19} \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-1}$). Константа скорости элементарной реакции



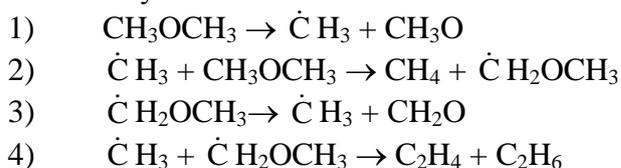
равна $10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, а реакции



равна $10^{-33} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$.

(При решении принять, что оптическая плотность кюветы с реакционной смесью $D \ll 1$).

35. Цепное термическое разложение диметилового эфира протекает по следующему механизму



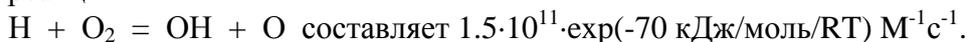
Найдите суммарный порядок реакции.

Цепные разветвленные реакции.

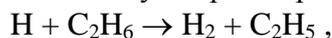
36. В три одинаковых по размеру, но изготовленных из разного материала цилиндрических сосуда радиусом 2 см напускают стехиометрическую смесь H_2 и O_2 до концентрации $2.45 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В таблице приведены коэффициенты прилипания ϵ для реакции атомов водорода со стенкой:

Кварц	10^{-3}
Алюминий	0.1
Платина	1

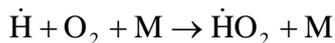
Определите, в каком из сосудов смесь взорвется при более низкой температуре и оцените эту температуру, если взрыв происходит на нижнем пределе самовоспламенения в условиях кинетически контролируемого обрыва цепи. Константа скорости элементарной реакции



37. Для смеси 80% H_2 + 20% O_2 верхний предел воспламенения при 803 К соответствует давлению 40 Торр. Введение в смесь 0.5% этана понижает предельное давление до 30 Торр. Определите из этих данных константу скорости реакции

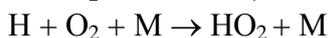
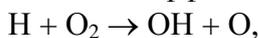


если константа скорости реакции



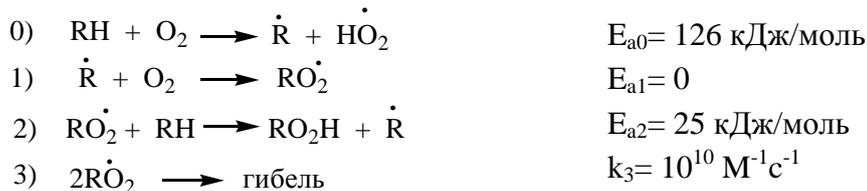
равна $1.16 \times 10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{c}^{-1}$.

38. Рассчитать координаты (давление и температуру) мыса полуострова самовоспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом для сферического реактора диаметром 10 см, если обрыв цепей на стенке осуществляется в кинетической области с эффективностью 10^{-5} , а константы скорости элементарных реакций

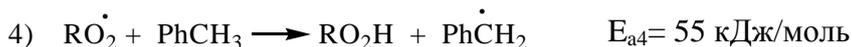


равны $10^{-10} \exp(-69,4 \text{ кДж/моль/RT}) \text{ см}^3/\text{сек}$ и $10^{-33} \text{ см}^6/\text{сек}$ соответственно.

39. Автоокисление альдегидов в хлороформе описывается схемой



Если же процесс вести в толуоле, то добавляется реакция



Бензильный и HO_2 радикалы в дальнейших превращениях не участвуют. $[\text{RH}] = 1 \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$. Какой канал гибели (3 или 4) будет преобладать, если процесс вести в толуоле? Оцените длину цепи. Концентрация толуола 10 М.

Реакции с иницированием.

40. Кварцевая кювета объемом 1 см^3 , содержащая раствор 10^{-3} M органического вещества R_2 в ацетонитриле. Под действием излучения с длиной волны $\lambda = 313 \text{ нм}$ это вещество распадается на радикалы $\text{R}\cdot$, которые в свою очередь рекомбинируют с эффективной константой $k_{\text{эфф}} = 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Излучение мощностью $1,15 \times 10^{-3} \text{ Дж см}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ падает на стенку кюветы площадью $S = 2 \text{ см}^2$. Стационарная концентрация радикалов в растворе $[\text{R}\cdot]_{\text{ст}} = 10^{-8} \text{ M}$. Найти квантовый выход реакции образования радикалов, если молярный коэффициент экстинкции вещества R_2 в ацетонитриле на длине волны 313 нм равен $9.4 \times 10^2 \text{ л моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

41. При исследовании фосфоресценции раствора диацетила в циклогексане установлено, что некоторое вещество тушит триплеты диацетила с константой скорости,

определяемой диффузией. В отсутствие тушителя квантовый выход фосфоресценции равен $\varphi_0 = 0.25$. Константа скорости фосфоресценции $k_p = 10^3 \text{ с}^{-1}$. При какой концентрации тушителя квантовый выход фосфоресценции составит 0.1, если вязкость растворителя составляет $\eta = 1.3 \times 10^{-2}$ Пуаз, $T = 300 \text{ К}$.

- 0) $A + h\nu \rightarrow A^*$ I_0
 1) $A^* \rightarrow A + h\nu$ k_p (фосфоресценция)
 2) $A^* \rightarrow A$ k_d (деактивация)
 3) $A^* + Y \rightarrow A$ k_q (тушение)

42. Разложение перекиси водорода при фотохимическом инициировании протекает по механизму цепной неразветвленной реакции.

- 1). $H_2O_2 = 2 \text{ OH}$ $W_1 = 10^{-7}$ моль/л сек
 2). $\text{OH} + H_2O_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $k_2 = 3 \cdot 10^7$ л/моль сек
 3). $\text{HO}_2 + H_2O_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{OH}$ $k_3 = 3$ л/моль сек
 4). $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ $k_4 = 2 \cdot 10^6$ л/моль сек

Рассчитайте скорость разложения перекиси при ее концентрации 0,3 моль/л.

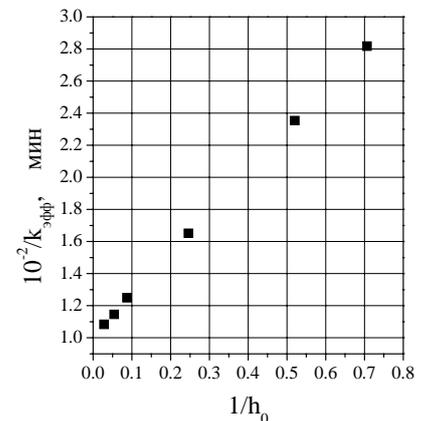
Гомогенный катализ

43. Кислотный гидролиз 3-изопропил-2-трет-бутилоксазиридина (S) в водном растворе хлорной кислоты протекает по схеме

- 1). $S + H_3O^+ \xrightleftharpoons{K_b} SH^+ + H_2O$
 2). $SH^+ \xrightarrow{k} \text{Продукты}$

Рассчитайте из приведенных на графике данных константу основности K_b замещенного оксазиридина.

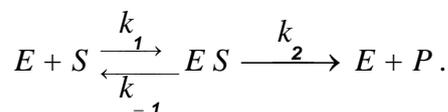
$$h_0 = \frac{a_{H_3O^+} \gamma_S}{a_{H_2O} \gamma_{SH^+}} - \text{кислотность по Гаммету}$$



Ферментативный катализ

44. Реакция, катализируемая ферментом E подчиняется схеме Михаэлиса – Ментен

$$(K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = 3 \times 10^{-3} \text{ М}):$$

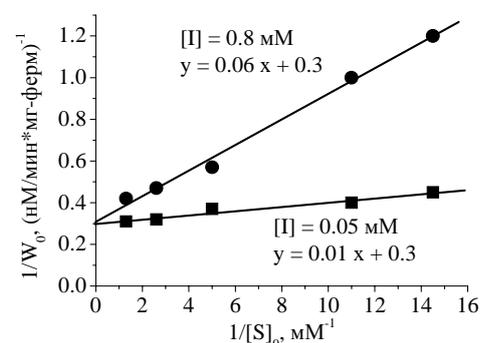


Присутствие ингибитора I приводит к обратимой дезактивации фермента:

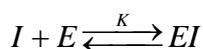
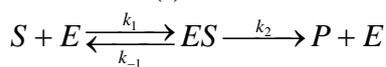


М.

При какой концентрации ингибитора скорость реакции уменьшится в два раза по сравнению с неингибированной реакцией, если концентрация субстрата равна $3 \times 10^{-3} \text{ М}$ и $[E]_0 \ll [I], [S]$.



45. Окисление арахидоновой кислоты (S), катализируемое ферментом эндопероксидпростагландинсинтетазой (E), в присутствии обратимого ингибитора – анальгина (I) описывается схемой:



Используя приведенную на рисунке зависимость (в двойных обратных координатах) начальной скорости реакции от концентрации кислоты, найдите константу равновесия K комплекса фермента с ингибитором.

Адсорбция и гетерогенный катализ.

46. Определите теплоту адсорбции оксида азота на фториде бария по следующим данным:

T = 233 K		T = 273 K	
P, атм	V _a , см ³	P, атм	V _a , см ³
3.53×10 ⁻²	3.17	7.51×10 ⁻²	1.81
47.3×10 ⁻²	9.92	82.0×10 ⁻²	7.9

(V_a – объем адсорбированного газа, P – равновесное давление газа).

При решении задачи используйте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

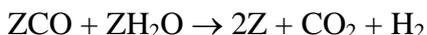
47. Какое давление CO надо создать в реакторе с металлической платиной, чтобы при T = 500 K степень заполнения поверхности Pt по CO составила $\theta = 0.3$. Принять, что концентрация адсорбционных центров на поверхности Pt равна 10¹⁵ центров/см², $\Delta H_{\text{ads}}(\text{CO}) = 143$ кДж/моль, коэффициент прилипания CO равен 1.

48. Гетерогенная каталитическая реакция $A+B \rightarrow P$ протекает по механизму Или-Ридила:



В системе поддерживается постоянное суммарное давление реагентов равное 1 атм. Константа адсорбции первой стадии равна $K_{\text{ads}}=8$ атм⁻¹, температура 500 K. Найти состав газовой фазы, при котором будет наблюдаться максимальная скорость реакции.

49. Реакция окисления следовых количеств CO парами H₂O на гетерогенном оксидном катализаторе протекает по механизму



Известно, что в условиях эксперимента $\theta_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$, $\theta_{\text{CO}} \ll 1$, наблюдаемая (эффективная) энергия активации составляет 11 кДж/моль, теплоты адсорбции паров CO и H₂O равны, соответственно, 40 и 51 кДж/моль. Определите энергию активации стадии 3.