

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

Кафедра химической кинетики

И.А.Леенсон

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ПО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

(Методическая разработка к спецкурсу

"Практическая химическая кинетика")

Москва – 2006

Тема 1. Единицы измерений и их преобразования

1. В трех учебных пособиях приведены три разные (и не сводящиеся друг к другу!) формулы пересчета концентраций в давления:

а) $1 \text{ моль/л} = 1,22 \times 10^{-4} T^{-1} \text{ Па}$;

б) $1 \text{ Па} = 1,2 \times 10^{-4} M/T \text{ моль/л}$ (M – молекулярная масса вещества);

в) $C(\text{моль/л}) = 1,6 \times 10^{-21} T^{-1} p$ (Торр).

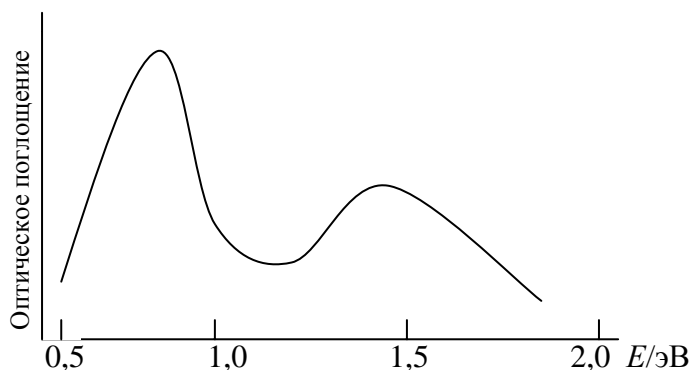
Какая из этих формул правильная? Вывести формулы для пересчета давлений, выраженных в атмосферах (атм), паскалях (Па) и торрах (Торр или мм рт.ст.) в концентрации, выраженные в молях на литр (моль/л), а также числом частиц в 1 см^3 (см^{-3}).

2. Физики массу элементарных частиц выражают в мегаэлектронвольтах (МэВ). Какой массе в углеродных единицах (у.е.) соответствует 1 МэВ?

3. Радиоактивный изотоп водорода – тритий испускает "мягкое" β -излучение с энергией 0,0186 МэВ. Хватит ли этой энергии для разрыва самой прочной химической связи (около 1200 кДж/моль) – четверной связи хром-хром в комплексном анионе $[\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})\text{CrCr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^{2-}$?

4. Для изучения влияния скорости реагирующих частиц на протекание химической реакции пучок ионизированных молекул водорода ускоряли в электрическом поле до энергий 0,07 – 0,46 эВ и затем направляли в зону реакции. Насколько скорости молекул в пучках отличались от средней скорости молекул водорода при комнатной температуре?

5. В разных работах спектры поглощения могут приводиться в различных шкалах, которые надо уметь переводить друг в друга. В качестве примера на рисунке приведен спектр поглощения электрида цезия (вещество, полученное на основе цезия и краун-эфира 18-краун-6 и содержащее в качестве анионов электроны).



Дополнить шкалу абсцисс тремя дополнительными шкалами, выраженными в нанометрах (шкала λ), в обратных сантиметрах (шкала ν) и в единицах кДж/моль (шкала E). На каком приборе можно записать такой спектр?

6. Энергия связи C–N в нитрозобензоле составляет около 170 кДж/моль. Достаточно ли энергия квантов в полосе $n-\pi^*$ -поглощения нитрозобензола (максимум при 756 нм) для разрыва связи?

7. Для освещения улиц используют газоразрядные лампы с парами натрия, в спектре испускания которых выделяется D-линия натрия в желтой области спектра при 589 нм. Сколько "желтых фотонов" испускает лампа за 1 с, если мощность лампы 100 Вт, а на излучение в области D-линии расходуется 1% всей потребляемой энергии? За какое время будет излучен 1 моль (1 эйнштейн) фотонов? (Подобные расчеты важны, например, при проведении препаративных

фотохимических реакций, в которых выход целевого продукта определяется при прочих равных условиях числом фотонов, поглощенных реагирующим веществом.)

8. Атомы галогенов, как известно, могут участвовать в различных радикальных реакциях. Поэтому в ряде случаев важно знать их равновесную концентрацию в системе. Оценить, сколько атомов иода содержится в 1 л паров иода при температуре его кипения ($185\text{ }^{\circ}\text{C}$) и нормальном давлении. Температурной зависимостью изменения энтальпии и энтропии пренебречь. Все газы считать идеальными. Для реакции диссоциации иода на атомы $\Delta H^{\circ} = 151\text{ кДж/моль}$, $\Delta S^{\circ} = 101\text{ Дж/(моль К)}$.

Тема 2. Необратимые реакции простых порядков

1. Предложите способы точного определения периодов полураспада радионуклидов ^{32}P , ^{14}C и ^{257}Db , если известно, что они составляют примерно две недели, более 5 тысяч лет и менее 1 с соответственно.

2. В учебнике (P.W. Atkins. General Chemistry. Scientific American Books: New York, 1989, pp 815, 819) указано, что радий-226 имеет период полураспада 1600 лет и активность 1,00 кюри/г; при этом 1 Ки определен как единица активности, соответствующая $3,7 \times 10^{10}$ распадов/с. Найдите противоречие в этих сведениях.

3. На ускорителе получили 1 атом радионуклида с периодом полураспада 1 мин. Найти вероятность его распада в течение 0,5, 1, 2 и 10 мин.

4. В 1991 г. изготовили приборы с тритиевым светосоставом (для трития период полураспада $t_{1/2} = 12,3$ года). Когда их спишут, если свечение прибора должно быть не слабее 35% от исходного?

5. В одной из задач Соросовской олимпиады по химии 1996 г. говорилось о том, что поваренную соль в Москве иодируют из-за того, что во время чернобыльской аварии 1986 г. в атмосферу было выброшено большое количество радиоактивного иода-131 ($t_{1/2} = 8$ суток), суммарная активность которого соответствовала почти 1 т радия. Прокомментируйте эти сведения.

6. Для повышения чувствительности анализа газообразный радиоактивный образец вводят непосредственно в счетчик Гейгера. В одном из таких опытов в счетчик ввели 0,01 моль CCl_4 , меченого ^{36}Cl ($t_{1/2} = 3,07 \times 10^5$ лет). Через 0,5 ч счетчик включили, и за 5 мин он зарегистрировал 2000 импульсов (регистрируются все акты распада в счетчике). Найти процент обогащения молекул CCl_4 нуклидом ^{36}Cl . Сколько атомов ^{36}Cl распалось до включения счетчика? Дополнительный вопрос: сколько атомов ^{36}Cl может находиться в одной меченой молекуле CCl_4 , если меченый CCl_4 получали хлорированием метана меченым хлором?

7. Азотетан ($\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3$) – желтый газ, хорошо растворяющийся в органических растворителях. В одном из опытов кинетику его разложения в горячем растворе цетана (гексадекана, т. кип. 287°C) определяли по скорости выделения азота. Оказалось, что через 10 минут после начала реакции выделилось 0,5 мл азота, а после завершения реакции – 1250 мл. Определите по этим данным константу скорости разложения азотетана в указанных условиях (реакция первого порядка). Укажите способ, позволяющий решить эту задачу в уме без калькулятора. В начале XX века при изучении реакции разложения азотетана в газовой фазе (реакция также имеет 1-й порядок) при разных температурах и получили следующие значения констант скорости:

T/K	500	560	600	635	700
k/c ⁻¹	8,34·10 ⁻⁸	3,82·10 ⁻⁵	1,15·10 ⁻³	1,59·10 ⁻²	1,04

Какие из приведенных данных, по вашему мнению, сфальсифицированы автором задачи? Ответ следует обосновать.

Когда сотрудники компании "Эссо" в Нью-Джерси Ричард Лайон и Дональд Леви в 1961 г. провели разложение (на небольшую глубину) эквимолярной смеси $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ и $\text{CD}_3\text{N}=\text{NCD}_3$ в изооктане, они обнаружили среди органических продуктов в равных количествах C_2H_6 и C_2D_6 , а когда ту же смесь разлагали в газовой фазе, появился третий продукт, причем выход трех продуктов разложения подчинялся соотношению $[\text{CH}_3\text{CD}_3]^2/([\text{C}_2\text{H}_6][\text{C}_2\text{D}_6]) = 4,1 \pm 0,8$. Объясните качественные и количественные результаты этих опытов.

8. Во сколько раз время окончания реакции (принять, что реакция заканчивается при 99%-ном превращении) превышает время полупревращения для реакций 1-го, 2-го (по схеме $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$) и 3-го (по схеме $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{P}$) порядков, то есть найти отношение $t_{0,99}/t_{0,50}$. Начальные концентрации всех реагентов считать равными.

9. Для определения возраста минерала циркона из штата Вирджиния (США) был проведен его анализ на содержание ^{232}Th (период полураспада $1,4 \times 10^{10}$ лет) и конечного продукта его распада – ^{208}Pb . Оказалось, что на каждый грамм тория приходится 56,5 мг свинца. Определить возраст минерала.

10. Скорость выцветания обоев (пусть она не зависит от сезона) пропорциональна интенсивности окраски, т.е. количеству красителя, которое снижается вдвое за 2 года. Через три года одна из полос испачкалась и ее заменили новой. Как меняется со временем отношение *интенсивностей окраски* новой полосы и фона? Через какое время новая полоса будет неотличима от фона? Считать, что это произойдет, когда *глубины выцветания* будут различаться не более чем на: а) 10%; б) $\alpha\%$.

11. Константа скорости реакции гидролиза этилацетата щелочью $k = 0,0397$ л/(моль·с). Найти время гидролиза на 50%, если 1 л раствора эфира (0,05 моль/л) смешать с 1 л раствора NaOH, имеющего концентрацию: а) 0,04 моль/л, б) 0,05 моль/л, в) 0,1 моль/л.

12. Начальная скорость реакции $2\text{A} \rightarrow \text{B}$ (измерена по накоплению продукта B) равна 0,00025 моль/(л·с). Через 800 с она снизилась в 2 раза, а еще через 1160 с – снова в 2 раза. Найти константу скорости реакции 2-го порядка. Изменится ли ответ, если скорость реакции измеряли по исчезновению исходного вещества A?

13. Реакция $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ имеет первый порядок по каждому реагенту. Найти аналитическую зависимость концентрации каждого реагента от времени при $[\text{A}]_0 \neq [\text{B}]_0$.

14. При облучении в резонаторе ЭПР-спектрометра ампулы с замороженным раствором пердейтеронафталина регистрируется сигнал триплетно возбужденных молекул C_{10}D_8 со стационарным числом триплетов 10^{17} . После выключения лампы в темноте видна фосфоресценция триплетов с периодом затухания («полураспада») 22 с. Каким методом можно дольше наблюдать за триплетами после выключения лампы – визуально (чувствительность адаптированного к темноте глаза 10 квант/с) или ЭПР (чувствительность 10^9 триплетов)? Сколько времени будет видно свечение, если стационарную концентрацию триплетов повысить в 10 раз? Квантовый выход триплетов C_{10}D_8 $\phi_T = 0,25$; квантовый выход фосфоресценции $\phi_P = 0,05$ (в расчете на поглощенный молекулами C_{10}D_8 свет). Считать, что в глаз попадает 1% всех излученных фотонов.

15. Пары иода при 100°C и $p = 100$ Торр облучают короткими (10^{-9} с) лазерными импульсами, каждый из которых создает в 1 см^3 10^{16} атомов иода. Интервал между импульсами

равен 10^{-5} с. Для реакции последующей рекомбинации $I + I + I_2 \rightarrow 2I_2$ константа скорости 3-го порядка $k = 3 \times 10^{-30} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$. Найти: а) концентрацию атомарного иода (после установления постоянного режима) в начале импульса и в его середине, т.е. через 5×10^{-6} с после его начала; б) регистрируемую фотометром (по спектру поглощения) усредненную концентрацию атомарного иода, если время измерения для фотометра равно 0,1 с; в) степень приближения к постоянному режиму после трех импульсов.

16. Поглощение мощного лазерного импульса в колбе с хлором (его исходная концентрация $c_0 = 0,01$ моль/л) вызвало диссоциацию хлора в одном опыте на 5%, а в другом – на 90%. Атомы хлора могут рекомбинировать по двум реакциям: $2Cl + Cl_2 \rightarrow 2Cl_2$ и $3Cl \rightarrow Cl_2 + Cl$. Для обеих реакций константа скорости одинакова и равна 3×10^{10} л/(моль·с). Найти концентрацию атомарного хлора через 10^{-6} с после импульса в обоих случаях.

17. Для реакций 1-го, 2-го и 3-го порядка $A \rightarrow P$, $A + B \rightarrow P$ и $A + B + C \rightarrow P$ (начальные концентрации всех реагентов равны) найти, во сколько раз медленнее достигается глубина превращения на 99% по сравнению с временем полупревращения.

18. При определении механизма щелочного гидролиза изопропилбромиды провели два опыта. В первом исходные концентрации бромиды и щелочи составляли по 1,5 моль/л, во втором – по 0,001 моль/л. Определить порядок реакции и константу скорости в каждом случае. Связать данные кинетики с возможными механизмами реакции. На сколько процентов реакция идет по каждому механизму в начальный период при концентрации бромиды и щелочи 0,1 моль/л? Найти начальную скорость реакции и аналитическую зависимость концентрации реагентов от времени в случае $[i\text{-PrBr}]_0 = [\text{OH}^-]_0 = 0,1$ моль/л. Результаты опытов:

Опыт 1.	t /мин	0	11,3	59,2	104	162	260
	$[\text{NaOH}]$ / моль л ⁻¹	1,50	1,43	1,20	1,04	0,89	0,71

Опыт 2.	t /ч	0	4,75	24	36	48
	$[\text{NaOH}]/10^{-3}$ моль л ⁻¹	1,000	0,959	0,811	0,730	0,657

19. Оценить время димеризации двух молекул NO_2 , находящихся в колбе с инертным растворителем объемом 1 л.

Тема 3. Определение порядка реакции и константы скорости для реакций простых типов

1. Зависимость скорости реакции от времени описывается уравнением $\lg w$ (моль/л·с) = $-1,68 - 0,09 t$ (с). Найти порядок реакции и ее скорость при 50%-ном превращении.

2. Смешали равные объемы растворов (по 0,05 моль/л) теллурата и арсенита натрия, выдержали 3 ч при 100°C и охладили. При этом 88,7% арсенита перешло в арсенат. Найти константу скорости 2-го порядка.

3. Гидролиз этилацетата щелочью изучали титрованием реакционной смеси раствором HCl (0,05 моль/л). Вначале на титрование 10 мл смеси пошло 9,75 мл HCl , через 10,4 мин – 3,26 мл, а после завершения реакции – 1,20 мл. Найти константу скорости 2-го порядка.

4. Реакцию омыления сложного эфира щелочью проводили при равных начальных концентрациях реагентов. Получены кинетические данные:

$t/\text{мин}$	0	5	10	20	40	60	80	100	120	150	180
$[\text{Эф}]/10^{-3} \text{ моль л}^{-1}$	25,00	15,53	11,26	7,27	4,25	3,00	2,32	1,89	1,60	1,27	1,09

Найти порядок реакции (он целый) и константу скорости реакции как по периоду полупревращения, так и линеаризацией всех экспериментальных данных. Какой способ точнее?

5. Иодирование ксилола ($d = 0,86 \text{ г/мл}$) хлоридом иода проводили в разных условиях:

а) в смеси 60 об.% ксилола и 40 об.% нитробензола получено

$t/\text{мин}$	0	1	3	6	10	15	20	25
$[\text{ICl}]/\text{моль л}^{-1}$	0,175	0,156	0,130	0,097	0,069	0,045	0,027	0,017

б) в смеси 50% нитрометана, 40% дихлорэтана и 10% уксусного ангидрида при начальных концентрациях обоих реагентов по 0,084 моль/л получено

$t/\text{мин}$	2	5	10	14	17	21	27	38
$[\text{ICl}]/\text{моль л}^{-1}$	0,073	0,061	0,048	0,042	0,036	0,032	0,027	0,020

Найти порядок реакции по ICl и константу скорости для обоих опытов. Можно ли согласовать полученные значения констант скорости друг с другом и почему?

6. В реакции второго порядка $\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2 \text{N}_2$ $p_0 = 300 \text{ Торр}$; через 30 мин давление снизилось до 280 Торр. Состав исходной смеси $\text{CO}:\text{NO} = 2:1$. Найти время полупревращения.

7. При исследовании кинетики термического разложения вещества А кинетические кривые обработали по начальным скоростям в предположении о первом порядке реакции, однако при этом оказалось, что рассчитанная константа скорости зависит от концентрации:

$C/\text{моль л}^{-1}$	0,0109	0,0214	0,0384	0,0798	0,163	0,276	0,316
$k/\text{с}^{-1}$	0,156	0,158	0,160	0,171	0,181	0,198	0,205

Как можно объяснить эти данные? Найти истинные константы скорости, предполагая возможность параллельного бимолекулярного распада вещества А.

Тема 4. Определение кинетических параметров по изменению физического свойства системы

1. Концентрация реагента, определенная по оптическому поглощению раствора, изменялась следующим образом:

$t/\text{мин}$	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60
D	5,05	4,42	3,90	3,47	3,11	2,80	2,54	2,31	2,11	1,93	1,78	1,52
	70	80										
	1,31	1,16										

Найти константу скорости реакции и значение D_∞ (после полного израсходования реагента) в предположении о первом порядке изучаемой реакции и о том, что на оптическое поглощение реагента накладывается постоянное поглощение «фона», значение которого неизвестно.

2. Найти порядок и константу скорости реакции разложения паров малоновой кислоты на метан и углекислый газ по изменению общего давления смеси:

$t/$ мин	0	10	20	30	50	75	100	150	∞
$p/$ кПа	24,7	29,5	33,9	37,5	43,7	49,5	53,7	58,9	64,5

3. Найти порядок и константу скорости реакции газофазного распада пероксида *трет*-бутила (продукты распада – этан и ацетон в соотношении 1:2) по кинетическим данным:

$t/$ мин	0	3	6	12	15	18	21	∞
$p/$ кПа	23,1	25,9	28,2	32,6	34,6	36,5	38,2	69,4

4. За кинетикой реакции, в которой выделяется кислота, следили путем титрования проб 0,1 н. раствором NaOH:

$t/$ мин		0	27	60	∞
$v_{\text{NaOH}}/$ мл		0	18,1	26,0	29,7

Найти порядок реакции и константу скорости.

5. Реакцию триэтиламина с алкилгалогенидом (реакция Меншуткина) при равных начальных концентрациях реагентов (по 0,1 моль/л) изучали кондуктометрически по изменению электропроводности раствора:

$t/$ мин	0	3,40	18,25	41,67	∞
$\kappa/$ Ом ⁻¹ см ⁻¹	0	0,01	0,05	0,10	0,50

Объяснить рост электропроводности раствора, найти порядок реакции и константу скорости.

6. За кинетикой реакции димеризации циклопентадиена следили dilatометрически – по увеличению столбика жидкости в капилляре (Δl) вследствие изменения объема смеси. Опыт проводили при постоянной температуре (40°C); мольный объем циклопентадиена при этой температуре 78,1 см³. Найти начальную и все промежуточные концентрации циклопентадиена, порядок реакции и константу скорости.

$t/$ мин	50	100	250	500	1000	1368	1500	∞
$\Delta l/$ мм	5,0	9,3	18,2	28,6	36,6	38,9	39,3	50

7. При изучении кинетики этерификации лауриновой кислоты лауриновым спиртом в растворе лауриллаурата при начальных концентрациях кислоты и спирта по 0,200 моль/л измеряли степень превращения (η), выраженную в процентах:

$t/$ мин	0	15	30	60	120	180	240	300	360	420
η	0	6,2	11,0	18,5	33,1	40,7	44,7	49,7	53,6	57,0
	480	555	600	660	780	900	1080	1320	1620	
	59,7	61,6	62,9	64,6	66,9	69,2	71,6	74,1	76,6	

Найти порядок реакции и константу скорости.

8. За кинетикой реакции, сопровождающейся обесцвечиванием красителя (его начальная концентрация $1,87 \times 10^{-5}$ моль/л) следили спектрофотометрически по изменению оптического поглощения (D) раствора:

$t/$ мин	0	10	20	30	40	50	60	80	160	180	240
D	0,635	0,525	0,460	0,410	0,365	0,325	0,295	0,240	0,140	0,130	0,125

Найти константу скорости и значение оптического поглощения после полного израсходования красителя (D_{∞}), если известно, что реакция первого порядка.

9. Кинетику гидролиза реагента (реакция псевдопервого порядка) при начальной его концентрации 0,0001 моль/л изучали спектрофотометрически по изменению оптического поглощения:

$t/$ сут	0	0,4	0,8	1,8	2,9	4,0	4,6	5,8	6,7
D	0,129	0,137	0,141	0,154	0,162	0,171	0,181	0,187	0,200
	7,5	8,6	9,6	11,7	15,5	18,4	22,7	25,5	29,6
	0,204	0,213	0,221	0,229	0,245	0,258	0,267	0,275	0,280

Найти константу скорости (в единицах с^{-1}), D_{∞} и глубину реакции в конце измерений.

Тема 5. Обратимые реакции

1. Истинная концентрация реагента А изменяется со временем так, как указано в задаче 1 (тема 4). Найти константу скорости прямой и обратной реакции в предположении, что это обратимая реакция 1-го порядка $A \rightleftharpoons B$.

2. Одна из самых быстрых известных реакций 2-го порядка – рекомбинация ионов H^+ и OH^- в водных растворах: для нее константа скорости равна 2×10^{11} л/(моль·с). Найти среднее время жизни атома водорода в составе молекулы воды в жидкой фазе. Диссоциирует ли вода в газовой фазе?

3. Гидратация CO_2 – медленная реакция с временем полупревращения ~ 5 с при температуре тела человека. Константа скорости обратной реакции распада угольной кислоты в 500 раз больше константы скорости прямой реакции псевдопервого порядка. Найти равновесную концентрацию H_2CO_3 в крови, если концентрация CO_2 в ней равна 0,0012 моль/л.

4. В сосуд вводили смеси водорода и паров иода и измеряли кинетику реакции. Провели четыре опыта: первый и второй – при 200 и 400 °С и равных концентрациях реагентов; третий и четвертый – при тех же температурах и $[\text{H}_2]:[\text{I}_2] = 5:1$. Можно ли в каждом опыте считать реакцию необратимой? (Реакцию считать необратимой, если скорость обратной реакции после достижения равновесия не превышает 3% от скорости реакции в начальный момент времени.) Константы равновесия при указанных температурах равны 63 и 163.

5. Для обратимой реакции цис-транс-изомеризации найти выражение для времени полупревращения, если начальная концентрация транс-изомера равна нулю.

6. При каком значении константы равновесия скорость приближения к равновесию реакции $A + B \rightleftharpoons 2C$ подчиняется закону первого порядка? Рассмотреть случаи:

а) $[A]_0 = [B]_0$, $[C]_0 = 0$; б) $[A]_0 \neq [B]_0 \neq [C]_0 \neq 0$.

7. За кинетикой обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ следили поляриметрически. Независимо определили константу равновесия, которая равна 0,542. Найти константы скорости прямой и обратной реакций.

t /мин	0	1	20	30	40	∞
α /град	+6,15	5,84	0,43	-1,52	-3,05	-8,45

8. В растворах 2-метил-2-нитрозопропана (t -BuNO) устанавливается равновесие между мономерной и димерной формой соединения: $D \rightleftharpoons 2M$. Константа равновесия $K = [M]^2/[D] = 2,5$ моль/л при 20°C. Рассчитать степень диссоциации димера при исходной концентрации (в расчете на мономер) 0,05 и 0,005 моль/л.

Кинетика приближения указанной системы к равновесию описывается сложным уравнением. Показать, что в случае разбавленных растворов (концентрация в расчете на мономер менее 0,05 М), когда степень диссоциации близка к 100%, кинетика приближения системы к равновесию двумя методами (см. ниже) описывается простым уравнением 1-го порядка. Учесть, что экспериментально за кинетикой реакции следят по оптическому поглощению димера. Вывести уравнение, описывающее зависимость этого поглощения D от времени в указанных упрощающих условиях разбавленных растворов.

Экспериментально константы скорости определяют релаксационными методами:

а) при использовании метода концентрационного скачка раствор, содержащий при данной температуре равновесную смесь мономер – димер, быстро разбавляют (например, в 10 раз) растворителем при той же температуре и наблюдают изменение со временем оптического поглощения димера в результате сдвига равновесия от некоторого исходного значения D_0 до равновесного D_∞ , соответствующего более разбавленному раствору;

б) при использовании метода температурного скачка раствор, содержащий равновесную смесь димера и мономера, нагревают до 65 – 70°C (при этом димер практически полностью диссоциирует), а затем быстро охлаждают до заданной температуры и наблюдают по оптическому поглощению димера за приближением к новому положению равновесия, соответствующему новой температуре.

Нарисовать (качественно) вид кинетических кривых для оптического поглощения димера для каждого из релаксационных методов при температурах 10, 20 и 30°C.

9. В ряде книг (см., например, Н.Уэйт. Химическая кинетика. М.: Мир, 1974, с.38) описывается следующий эксперимент по химической кинетике. Большой газовый шприц наполняют диоксидом азота (он находится в равновесии с тетроксидом N_2O_4) и резко вдвигают поршень, уменьшая объем смеси примерно вдвое. При этом интенсивность окраски смеси сначала скачком увеличивается, а затем смесь медленно светлеет, хотя и остается более темной, чем до сжатия. Объясняется этот опыт так. Как известно, NO_2 бурый, а N_2O_4 бесцветный. Сразу же после сжатия концентрация всех газов, в том числе и диоксида, из-за уменьшения объема смеси скачком возрастает, поэтому смесь резко темнеет. Затем смесь медленно (как показывает эксперимент, иногда в течение нескольких минут) релаксирует к новому положению равновесия, которое соответствует новому, более высокому, давлению в системе (по принципу Ле Шателье равновесие должно смещаться в сторону тетроксида). При этом утверждается, что это – "эксперимент, демонстрирующий кинетику релаксации к новому положению равновесия при изменении давления в системе".

Правильно ли объясняется эксперимент в книге? Действительно ли мы наблюдаем приближение к новому равновесию, вызванное повышением давления? Рассчитать характеристическое время приближения системы к равновесию при 20°C, если предэкспонент для мономолекулярной реакции диссоциации N_2O_4 равен $10^{15,3} \text{ с}^{-1}$, а энергия активации равна 58 кДж/моль. Какова истинная причина описанных изменений? (Указание: рассчитать параметры

газа сразу после его сжатия в случае замены оксидов азота воздухом. Чем отличается сжатие воздуха и системы $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$?)

10. В 1930 г. Фаркаш изучал кинетику орто-пара-конверсии водорода. При комнатной температуре и выше равновесная смесь содержит 75% орто-водорода (почему?). Фаркаш переводил сжиженный водород в основном в пара-изомер (как это можно сделать?) и после испарения водорода и его нагрева до 650°C измерял кинетику релаксации смеси к равновесному при этой температуре составу путем измерения теплопроводности газа (почему она разная у *o*- и *n*- H_2 ?). Оказалось, что время полупревращения зависит от давления водорода:

p /Торр	50	100	200	400
$t_{1/2}$ /мин	10,8	7,5	5,3	3,7

Интерполяция имевшихся в то время литературных данных по константе равновесия диссоциации водорода на атомы к температуре 650°C дала значение $1,9 \times 10^{-21}$ моль/л. Предполагая, что механизм конверсии при 650°C $\text{H} + n\text{-H} \rightleftharpoons o\text{-H}_2 + \text{H}$, найти константы скорости прямой и обратной реакции.

Тема 6. Последовательные реакции

1. Во всех учебниках по химической кинетике приводятся формулы для расчета $[\text{B}]_{\text{макс}}$.

для последовательной реакции $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_{-1}} \text{C}$ и времени ее достижения:

$[\text{B}]_{\text{макс.}} = [\text{A}]_0 (k_2/k_1) 2^{k_1/(k_1 - k_2)}$; $t_{\text{макс.}} = \ln(k_2/k_1)/(k_2 - k_1)$, но не говорится, что будет при $k_1 = k_2$.

Выведите соответствующие формулы из указанных выше для случая равных констант.

2. Для простейшей схемы последовательной реакции $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$ проанализировать качественный ход всех кинетических кривых (направление выпуклостей, координаты точек перегиба и максимумов трех кривых относительно друг друга и т.д.). Вывести формулы для расчета концентраций каждого реагента в зависимости от времени. (Сколько вы знаете способов решения этой задачи? – Их не меньше, чем в известной задаче об определении высоты небоскреба с помощью барометра.)

Подумайте, можно ли определить обе константы скорости, если измеряется физическое свойство системы (например, оптическое поглощение), вклад в которое дают все три вещества А, В и С (см. задание 5).

3. 1 января 19.. года из-за халатности персонала произошел выброс с объекта на близлежащую территорию радионуклида А с периодом полураспада $t_{1/2} = 5$ сут. Распад А дает радионуклид В ($t_{1/2} = 4$ сут.) с аналогичным поражающим действием; продукты распада В неактивны. Для проведения аварийных работ в зоне необходимо 30 мин. Когда их можно провести, если исходный уровень радиации в зоне был 1000 рент./ч, а однократно допустимая доза облучения (с учетом средств защиты) равна 50 рент.

4. Из всех промежуточных нуклидов в ряду распада ^{232}Th ($t_{1/2} = 1,40 \times 10^{10}$ лет) самый долгоживущий – первый член ряда, ^{228}Ra ($t_{1/2} = 5,76$ лет). Какое количество (в граммах) радия-228 содержится в образце минерала торита (ThSiO_4), если тория в нем содержится 1,000 г?

5. Кинетику последовательной реакции замещения лигандов в комплексных соединениях хрома: $\text{Cr}(\text{en})_2\text{L}_2^{3+} \xrightarrow{k_1} \text{Cr}(\text{en})_2\text{LL}'^{3+} \xrightarrow{k_2} \text{Cr}(\text{en})_2\text{L}'_2^{3+}$, где en – этилендиамин, L – диметилацетамид, L' – диметилсульфоксид, изучали по изменению оптического поглощения (D)

при $\lambda = 546$ нм; значения ϵ для указанных комплексов равны 146, 119 и 100 л/(моль·см) соответственно. Исходная концентрация комплекса $\text{Cr}(\text{en})_2\text{L}_2^{3+}$ равна $9,6 \times 10^{-3}$ моль/л. Найти k_1 и k_2 . Зависимость оптического поглощения от времени:

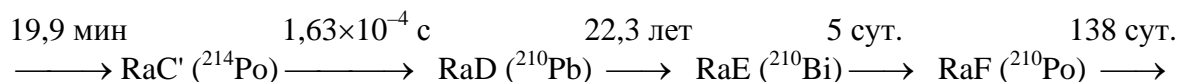
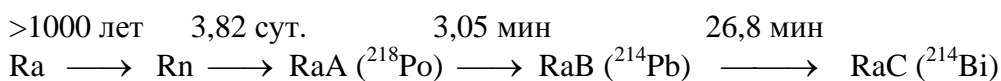
t/c	0	100	200	300	400	500	600	800	1000	1200	1400		
D	1,402	1,381	1,362	1,343	1,326	1,309	1,295	1,266	1,242	1,220	1,183		
	1600	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000	5500	6000	6500	7000	7500
	1,166	1,151	1,121	1,097	1,077	1,060	1,047	1,035	1,026	1,017	1,010	1,004	0,998

6. В 1908 г. Резерфорд и Гейгер измерили скорость испускания α -частиц радием, которая оказалась равной $3,4 \times 10^{10}$ частиц за 1 с на 1 г чистого Ra (подумайте, как это было измерено?). В 1911 г. Болтвуд и Резерфорд провели опыты, из которых можно было определить самое точное для того времени значение числа Авогадро. В этих опытах очищенная от продуктов распада соль радия, содержащая 192 мг чистого Ra, была помещена в установку, позволяющую измерять количество выделяющегося газообразного гелия (откуда он берется?). Через 83 дня после начала опыта выделилось (после пересчета к нормальным условиям) $6,58 \text{ мм}^3$ гелия, а через 132 дня с начала опыта – $10,30 \text{ мм}^3$. Рассчитать по этим данным число Авогадро двумя способами:

а) считая, что период полураспада радона пренебрежимо мал по сравнению с временем измерений;

б) учитывая период полураспада радона и начальное его накопление до равновесного значения. (Указание: нарисовать кинетические кривые для накопления радона и роста его активности и для накопления гелия.) Из двух измерений взять среднее.

При решении задачи использовать известный ряд превращений:



RaG (^{206}Pb , стабилен)

(в скобках даны современные обозначения изотопов, над стрелками приведены периоды их полураспада). При решении задачи обратите внимание на то, сколько всего α -частиц выделяется при распаде 1 атома радия.

7. В учебнике А.Н.Несмеянова и Н.А.Несмеянова (М., 1974, т.1, с.76) читаем: «Механизм $\text{S}_{\text{N}}1$ двухстадиен. На первой обратимой и очень медленной стадии реакции происходит ионизация галоидного алкила под действием растворителя, а затем быстрая реакция образовавшегося карбониевого иона с нуклеофилом: $\text{RCl} \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{Cl}^-$; $\text{R}^+ + \text{X}^- \xrightarrow{k_2} \text{RX}$. Константа скорости прямой реакции первой стадии k_1 намного меньше, чем константа скорости обратной реакции k_{-1} и чем k_2 , и катион тут же расходуется по мере его образования. Скорость реакции выражается уравнением:

$$d[\text{RCl}]/dt = k_1[\text{RCl}] \left\{ 1 + \frac{k_{-1}[\text{Cl}^-]}{k_2[\text{X}^-]} \right\}^{-1} \quad (*)$$

Концентрация Cl^\cdot увеличивается по мере прохождения реакции и со временем реакция замедляется. Из приведенного уравнения видно, что если концентрация Cl^\cdot очень велика, то все выражение упрощается: $d[\text{RCl}]/dt = k_1[\text{RCl}]$.

Задания:

- 1) выведите уравнение (*);
- 2) найдите три ошибки в приведенном тексте.

8. Газофазное разложение озона осуществляется по следующему механизму:

$\text{O}_3 + \text{M} \xrightarrow{k_1} \text{O}_2 + \text{O} + \text{M}$; $\text{O}_2 + \text{O} + \text{M} \xrightarrow{k_{-1}} \text{O}_3 + \text{M}$; $\text{O}_3 + \text{O} \xrightarrow{k_2} 2\text{O}_2$, где M – «третья» частица (часто это бывает молекула инертного газа). Данная реакция очень важна для химии стратосферы, поэтому ее кинетику изучали многие исследователи. Наиболее надежны следующие значения констант скорости: $k_{-1} = 1,5 \times 10^8 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \text{ с})$ и практически не зависит от температуры; $k_2 = 5,2 \times 10^9 e^{-2090/T} \text{ л}/(\text{моль с})$ (для $\text{M} = \text{Ar}$). Вопросы.

1. Как связаны между собой скорости разложения озона и образования кислорода?
2. Почему для первых двух реакций необходима частица M ?
3. Какова энергия активации стадии 2?
4. Вывести кинетическое уравнение для скорости разложения озона по указанному механизму.
5. Обычно указывают, что в случае $[\text{O}_2] \gg [\text{O}_3]$ реакция распада озона имеет 2-й порядок по озону и минус 1-й порядок по кислороду, а в случае $[\text{O}_2] \ll [\text{O}_3]$ реакция имеет 1-й порядок по озону. Всегда ли верно это утверждение? Возможен ли 1-й порядок по озону при 10-кратном избытке кислорода и соответственно 2-й порядок по озону (и минус 1-й – по кислороду) при 10-кратном избытке озона? Указание: рассмотреть температурную зависимость отношения $k_2/k_{-1}[\text{M}]$; принять $p_{\text{M}} = 1 \text{ атм}$.

Тема 7. Энергия активации химических реакций

1. В соответствии с уравнением Аррениуса, скорость реакции экспоненциально увеличивается с ростом температуры. Всегда ли это справедливо? При какой температуре прекратится экспоненциальный рост скорости реакции, если энергия активации $E = 250 \text{ кДж/моль}$. Можно ли экспериментально обнаружить это явление?

2. В координатах температура – энергия активации обозначить область, в которой выполняется так называемое правило Вант-Гоффа: ускорение химической реакции в 2 – 4 раза при повышении температуры на 10°C . Чем можно объяснить появление этого правила, которое формально не согласуется с уравнением Аррениуса?

3. На упаковке импортного замороженного продукта написано:

Storage: Refrigerator (0°C) 1 day
*Freezer (-6°C) 1 week
**Freezer (-12°C) 2 weeks
***Freezer (-18°C) 9 months.

Найдите ошибку в надписи и исправьте ее. Определите, при какой температуре следует хранить продукт в течение 4 месяцев. Указание: считать, что скорость порчи продукта подчиняется обычным кинетическим закономерностям, в том числе закону Аррениуса.

4. Один из методов определения энергии активации для реакции 1-го порядка заключается в понижении температуры реакционной смеси по определенному закону. После достаточного охлаждения, когда реакция практически прекращается, определяют степень превращения вещества. В одном из таких экспериментов температуру понижали по закону $T = T/(1 + \alpha t)$, где α – постоянная, T – абсолютная температура, t – время. Когда реакцию начали при температуре 50°C , она прошла на 10%, а когда ее начали при 100°C , она прошла на 90%. Найти энергию активации.

5. Реакция диенового синтеза (реакция Дильса – Альдера) между одним из производных антрацена (А) и тетрацианоэтиленом (В) идет с промежуточным образованием ярко окрашенного комплекса донорно-акцепторного типа (π) по схеме:

$A + B \rightleftharpoons \pi \rightarrow P$. Равновесие между реагентами и комплексом устанавливается практически мгновенно по сравнению со стадией превращения комплекса в продукт реакции, при экспериментально выбираются условия, когда $[B] \gg [A]$.

Как будет зависеть начальная скорость реакции образования продукта от температуры? Вывести формулу для расчета температуры, при которой начальная скорость реакции достигает максимального значения. (Указание: расчеты упрощаются, если воспользоваться аррениусовской зависимостью скорости реакции от температуры.) Рассчитать температуру, при которой скорость реакции максимальна, для случаев $[B] = 0,1; 0,5$ и 1 моль/л.

Экспериментальные данные для данной реакции: константа равновесия для реакции комплексообразования $K = 1$ л/моль при 300 К, энтальпия комплексообразования $\Delta H^\circ = -15$ кДж/моль. Энергия активации стадии превращения комплекса в продукт равна $7,5$ кДж/моль.

Тема 8. Цепные реакции

1. При благоприятных условиях длина цепи в реакции водорода с хлором достигает 10^6 . Оценить время развития одной такой цепи при комнатной температуре и атмосферном давлении. Энергии активации реакций $H + Cl_2$ и $Cl + H_2$ равны соответственно $7,5$ и 23 кДж/моль.

2. В какую сторону и во сколько раз изменится квантовый выход фотохимической неразветвленной цепной реакции при увеличении в 10 раз интенсивности поглощенного света при линейном и квадратичном обрыве?

3. В ходе цепной неразветвленной реакции $A \rightarrow B + C$ в газовой фазе давление в системе в течение некоторого времени увеличивается со скоростью $1,8$ Торр/с. После введения в систему 1 Торр NO давление в системе не менялось в течение 5 мин, а затем реакция возобновилась с прежней скоростью. Найти длину цепи, предполагая, что реакция идет с участием алкильных радикалов, которые дезактивируются в реакции с NO .

4. При пиролизе ацетальдегида его парциальное давление, выраженное в кПа, изменялось так, как указано в задании 1 темы 4. Найти порядок этой реакции и константу скорости. Какой механизм пиролиза соответствует кинетическим данным?

5. Механизм цепного распада *n*-пропилбромиды на бромоводород и пропилен включает гомолиз бромида, реакцию атомов брома с исходным веществом и распад образующегося при этом радикала с образованием пропилена. Можно ли определить механизм обрыва цепи, проведя единственный опыт по зависимости давления смеси от времени при постоянной температуре?

Предполагается три возможных бимолекулярных механизма обрыва: либо на атомах брома, либо на бромпропильных радикалах, либо перекрестный обрыв с участием радикалов двух типов.

6. При изучении кинетики гомогенной цепной реакции $Cl_2 + Br_2 \rightarrow 2BrCl$ в газовой фазе при нескольких температурах была получена эффективная энергия активации 160 кДж/моль. Найти энергию активации для стадии $Br + Cl_2 \rightarrow BrCl + Cl$ и сравнить ее с рассчитанной по уравнению Поляни – Семенова. Энергии связи в молекулах Cl_2 , Br_2 и $BrCl$ равны 243 , 192 и 218 кДж/моль соответственно.

Оценить отношение стационарных концентраций атомов хлора и брома при $327^\circ C$ при равных начальных концентрациях реагентов.

7. Кинетику разложения н-бутилбромида в газовой фазе при 300 °С изучали по изменению давления (происходит распад на бромоводород и бутен-1); соединенный с манометром самописец выдал следующие данные:

Время /с	1	5	10	15	20	30	50	100
p /Торр	16	66,8	114,4	154	187	245	300	350

Начальное давление в системе $p = 400$ Торр, экспериментально определенная энергия активации для реакции $E = 145$ кДж/моль, энергия связи $D(\text{C}-\text{Br}) = 220$ кДж/моль.

Какая из трех возможных реакций обрыва имеет место в условиях эксперимента?

Найти энергию активации реакции атомарного брома с бутилбромидом.

Найти длину цепи реакции двумя способами: используя и не используя экспериментальное значение начальной скорости реакции. Сравнить полученные значения. Предэкспонент стадии инициирования принять равным 10^{14} с^{-1} .

8. Проанализировать кинетику вашего продвижения в очереди в столовую, используя следующую модель. Скорость работы кассирши постоянна и составляет 2 человека в минуту; люди подходят к очереди равномерно и либо становятся в конец очереди, если не нашли в ней знакомых, либо "пристраиваются" к знакомому в очереди, если найдут такового. Вероятность того, что данный человек знаком, постоянна и составляет 0,01. Какие возможны варианты вашего движения в очереди? Что общего у данной модели с основными особенностями разветвленно-цепных реакций? (Указание: найти критическую длину очереди.)

9. В 60-е гг. XX века американский химик М.Л.Путсма обнаружил самопроизвольное радикально-цепное присоединение галогенов к олефинам в отсутствие кислорода, перекисей и облучения. Позднее эти процессы подробно изучали на химическом факультете МГУ.

Предполагаемый механизм стадии инициирования – распад комплексов галоген – олефин с образованием свободных радикалов. В одной из работ изучали бромирование циклогексена в растворе CCl_4 при избытке олефина и в отсутствие кислорода; было обнаружено, что реакция имеет 2-й порядок по олефину и 1-й – по бром, а среди продуктов содержится 0,5% 3-бромциклогексена.

Кинетику реакции изучали спектрофотометрически по уменьшению оптического поглощения (D) брома в максимуме его полосы поглощения при 420 нм [молярный коэффициент поглощения $\epsilon = 200$ (л/моль•см)]. В одном из опытов в кварцевую кювету ($l = 1,00$ см) поместили 3,00 мл раствора, содержащего $4,00 \times 10^{-3}$ моль/л брома и 0,150 моль/л циклогексена. При этом величина D в течение 1,00 мин после начала реакции уменьшилась на 0,0370.

Задание 1. Рассчитайте константу скорости псевдопервого порядка, константу скорости 3-го порядка и период полупревращения.

Для измерения длины цепи реакции эксперимент повторили, введя в такую же смесь ингибитор в концентрации $4,00 \cdot 10^{-6}$ моль/л. При этом реакция не начиналась в течение 8,00 мин, а затем возобновилась с той же скоростью, что и в первом опыте.

Задание 2. Считая, что скорость расходования ингибитора постоянна и каждая его молекула реагирует с одним атомом брома, найдите длину цепи.

Во время измерения кинетики темновой реакции в спектрофотометре раствор подвергается также действию излучения лампы прибора.

Задание 3. Какова должна быть максимально допустимая интенсивность излучения лампы прибора (квант/с), поглощаемого реагирующей смесью в кювете, чтобы вызванная этим светом фотохимическая реакция не мешала измерению кинетики темновой реакции бромирования циклогексена в указанных условиях? Считать, что для этого скорость фотохимической реакции не должна превышать 1% максимальной скорости темновой реакции. Механизмы фотохимической и темновой реакций идентичны (за исключением стадии инициирования).

Задание 4. Записать полный механизм фотохимической реакции, в том числе реакций, приводящих к образованию 3-бромциклогексена.

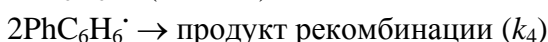
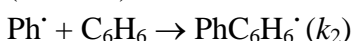
При замене CCl_4 на 2,2,4,4-тетраметилпентан происходит в небольшой степени индуцированное бромирование растворителя с образованием двух монобромпроизводных с выходом $1,5 \times 10^{-4}$ и $3,0 \times 10^{-2} \%$.

Задание 5. Определите относительную реакционную способность первичного и вторичного атомов водорода в изомерном нонане (стерическими эффектами пренебречь).

10. Органические пероксиды часто используются для инициирования радикально-цепных процессов, поэтому много работ было посвящено изучению кинетики их термического разложения. В одной из них измеряли начальные скорости распада пероксида бензоила в среде кипящего бензола (т. кип. 80°C) и по этим данным рассчитывали константу скорости k в предположении о первом порядке реакции. Оказалось, что рассчитанная таким образом константа скорости зависит от начальной концентрации пероксида $[\text{P}]$:

$[\text{P}] / \text{моль л}^{-1}$	0,0205	0,0830	0,156	0,225	0,283
$k / 10^{-5} \text{ с}^{-1}$	3,85	5,30	6,35	7,10	7,70

Для объяснения этих результатов было предположено, что помимо мономолекулярного разложения пероксида имеет место его индуцированное разложение под действием промежуточных свободных радикалов (было показано, что это бифенилгидридные радикалы). Упрощенная схема разложения приведена ниже:



Задание 1. Докажите, используя метод стационарности концентрации промежуточных радикалов, что скорость первой стадии приведенной схемы равна скорости последней стадии.

Задание 2. По данным эксперимента рассчитайте истинную константу скорости мономолекулярного распада пероксида k_1 .

Задание 3. При введении каких из перечисленных веществ в раствор можно определить константу скорости мономолекулярного распада k_1 из единственного эксперимента: I_2 , CCl_4 , $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, 2,4,6-(*t*-Bu) $_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$, Ph_2NH , $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$.

Задание 4. Считая, что рекомбинация свободных радикалов лимитируется диффузией, рассчитайте:

а) стационарную концентрацию бифенилгидридных радикалов в растворе при концентрации пероксида бензоила 0,1 моль/л;

б) константу скорости индуцированного разложения пероксида k_3 .

Диффузионную константу скорости k_4 рассчитать, используя данные о вязкости растворителя, в котором проводится реакция (бензол): $\eta = 0,6 \text{ сП} = 6 \times 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$.