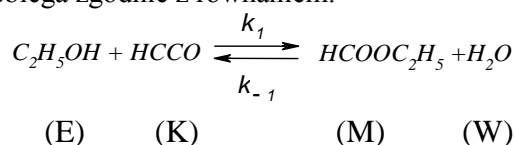


Chemia fizyczna 2 (2016/2017) – część 2

Zadanie 15. Estryfikacja etanolu kwasem mrówkowym w temperaturze 25°C, w wodnym roztworze w obecności kwasu solnego przebiega zgodnie z równaniem:



W roztworze zawierającym nadmiar etanolu i wody stała szybkości estryfikacji $\bar{k}_1 = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ natomiast stała szybkości reakcji odwrotnej $\bar{k}_{-1} = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Przy początkowym stężeniu kwasu mrówkowego $C_{0K} = 0,07 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ obliczyć:

- Równowagowe stężenie mrówczanu etylu;
- Czas potrzebny aby estryfikacja zaszła w 90%.

Zadanie 16. Izomeryzacja *cis-trans* 1,2-dimetylocyklopropanu w temperaturze 726 K jest reakcją odwracalną I rzędu. Procentowy skład mieszaniny w funkcji czasu był następujący:

t/s	0	50	94	228	271	363	495	585	675	∞
% trans	0	10,8	18,9	37,7	41,8	49,3	56,5	60,1	62,7	70,0

Obliczyć stałą równowagi reakcji oraz stałe szybkości k_1 i k_{-1} .

Zadanie 17. W temperaturze 5°C w roztworze acetonowym pewna reakcja przegrupowania wewnątrzcząsteczkowego: $A \rightleftharpoons B$ ma stałe szybkości reakcji równe: $k_1 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i $k_{-1} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Po jakim czasie stężenie C_A będzie równe stężeniu C_B ? Jak zmieniłby się ten czas, gdyby k_{-1} miało wartość $= 2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a wartość k_1 byłaby jak powyżej?

Zadanie 18. Stwierdzono, że reakcja chlorowania pewnej pochodnej benzenu do monochloropochodnej przebiega jako reakcja pierwszego rzędu. Po 30 min. zużyte zostało 20% tego substratu. W produkcie stwierdzono 65% pochodnej *orto*-, 5% pochodnej *meta*- i resztę pochodnej *para*-. Obliczyć stałe szybkości powstawania odpowiednich monochloropochodnych.

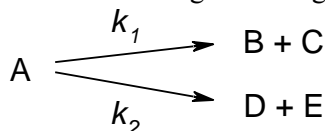
Zadanie 19. Związek A ulega rozkładowi w wyniku przebiegu dwóch równoległych praktycznie nieodwracalnych reakcji pierwszego rzędu, tworząc produkty B i C. Stałe szybkości reakcji są odpowiednio równe: $k_1 = 8,47 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $k_2 = 5,28 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Obliczyć po jakim czasie 90% A ulegnie rozkładowi i jakie będą wówczas stężenia B i C, jeżeli stężenie początkowe C_{0A} było równe $5,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Zadanie 20. Wyznaczono stałą szybkości reakcji II rzędowej rozkładu aldehydu octowego w następujących temperaturach:

T/K	700	730	760	790	810	840	910	1000
$k/\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145

Wyznaczyć energię aktywacji i wartość czynnika przedwykładniczego w równaniu Arrheniusa.

Zadanie 21. Reagent A ulega rozkładowi zgodnie ze schematem:



Substancje B i C są produktami właściwymi podczas gdy D i E niepożądanymi produktami ubocznymi. Zakłada się, że współczynniki częstości zderzeń dla obu reakcji są identyczne i niezależne od temperatury, natomiast energia aktywacji $E_1 > E_2$.

- Sporządzić dla obu reakcji półilościowy wykres $\ln k = f(1/T)$;
- Wyjaśnić, czy szybkość reakcji 1 jest większa czy mniejsza od szybkości reakcji 2;
- W którym przypadku zmiana temperatury wpływa mocniej na szybkość reakcji?

Zadanie 22. Związek A ulega rozkładowi w dwóch równoległych praktycznie nieodwracalnych reakcjach pierwszego rzędu tworząc produkty B i C. Stałe szybkości reakcji są odpowiednio równe $k_1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ oraz $k_2 = 3 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, a ich energie aktywacji wynoszą odpowiednio $E_1 = 105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ i $E_2 = 146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Jaka jest wartość energii aktywacji sumarycznej reakcji rozkładu A?

Zadanie 23. Lewis sprawdzając poprawność swojej teorii zderzeń aktywnych przeliczył wyniki dotyczące kinetyki rozpadu jodowodoru w fazie gazowej i otrzymał dla tej reakcji stałe szybkości reakcji w różnych temperaturach:

T/K	575	629	647	666	683	700	716	781
$k/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$	$1,217\cdot 10^{-6}$	$3,02\cdot 10^{-5}$	$8,587\cdot 10^{-5}$	$2,195\cdot 10^{-4}$	$5,115\cdot 10^{-3}$	$1,157\cdot 10^{-3}$	$2,501\cdot 10^{-3}$	$3,954\cdot 10^{-2}$

W temperaturze 575 K obliczyć energię aktywacji i czynnik częstości.

Zadanie 24. W kilku temperaturach wyznaczono stałe szybkości reakcji rozpadu nadtlenu *di-tert*-butylu (reakcja w fazie ciekłej):

T/K	418,5	420,4	423,3	427,6	431,2
$k\cdot 10^2/\text{s}^{-1}$	1,14	1,43	2,00	3,28	4,92

Obliczyć: a) energię aktywacji i czynnik częstości
b) entalpię swobodną aktywacji w temperaturze 423,3 K.

Zadanie 25. Arrheniusowski czynnik przedwykładniczy A dwucząsteczkowej reakcji gazowej, w temperaturze 300 K wynosi $3,64\cdot 10^{11}\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Obliczyć entropię aktywacji.

Zadanie 26. W roztworze wodnym w temperaturze 30°C badano reakcję $A + B \rightarrow 3C$. Początkowe stężenia ustalono $c_{0A} = c_{0B} = 5\cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Badano $c_A = c_B = c$ w funkcji czasu:

t/min	30	60	120	180	240	300
$10^2 c / \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$	4,85	4,72	4,48	4,26	4,03	3,86

- Wyznaczyć rząd i stałą szybkości reakcji oraz czas, po którym szybkość reakcji zmniejszy się do 1/9 wartości szybkości początkowej.
- Oszacować entalpię swobodną aktywacji w temperaturze 30°C wiedząc, że ogrzewanie od 30°C do 35°C powoduje zwiększenie stałej szybkości 2,87 krotnie.

Zadanie 27. W tabeli zestawiono wartości stałej szybkości reakcji rozpadu termicznego N_2O_5 w fazie gazowej w funkcji temperatury:

T/K	273	298	318	338
k/s^{-1}	$7,8\cdot 10^{-7}$	$3,3\cdot 10^{-5}$	$5,0\cdot 10^{-4}$	$5,0\cdot 10^{-3}$

Zakładając, że jest to jednocząsteczkowa reakcja I rzędu obliczyć w temperaturze 273 K:

- Doświadczalną energię aktywacji
- Entalpię aktywacji
- Arrheniusowski czynnik przedwykładniczy
- Entropię aktywacji (korzystając z wartości obliczonych w punkcie a i c).

Zadanie 28. Dla dwucząsteczkowej reakcji $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ w temperaturze $T_1=629\text{ K}$ wyznaczono stałą szybkości reakcji $k_1=3,02\cdot 10^{-5}\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ a w temperaturze $T_2=666\text{ K}$ stałą $k_2=2,195\cdot 10^{-4}\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Oszacować wartości standardowej entalpii i entropii aktywacji.

Zadanie 29. Reakcja rozkładu jodowodoru w gazie gazowej jest reakcją dwucząsteczkową. Jej stała

szybkości reakcji określona jest doświadczalnym równaniem: $\frac{k}{\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}} = 5\cdot 10^{10}\cdot e^{\frac{-18400\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}}$

Obliczyć entalpię swobodną aktywacji w temperaturze 300 K.

Zadanie 30. W reakcji pierwszego rzędu $A \rightarrow \text{produkty}$, okres połówkowy reakcji w temperaturze 27 °C wynosi 5000 s, a w temperaturze 37 °C zmniejszył się do 1000 s.

- Obliczyć stałe szybkości reakcji w obu temperaturach
- Wyznaczyć czas $t_{3/4}$ potrzebny do przereagowania $\frac{3}{4}$ substratu w temperaturze 37 °C
- Oszacować energię aktywacji.

Zadanie 31. W temperaturze 300 K pewna reakcja $A + B + C \rightarrow \text{produkty}$ przy równych stężeniach początkowych substratów zachodzi w 20% w czasie 12,6 minut a w temperaturze 340 K w 3,20 minut. Oszacować doświadczalną energię aktywacji tej reakcji.