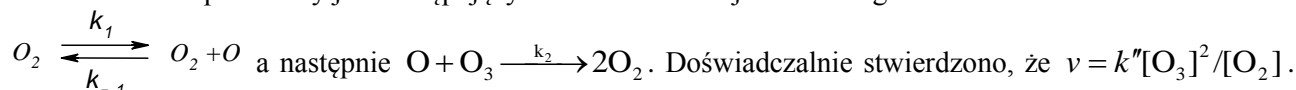


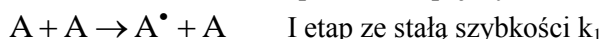
Chemia fizyczna 2 (2016/2017) – część 3

Zadanie 32. Proponowany jest następujący mechanizm reakcji termicznego rozkładu ozonu:



Wyprowadzić metodą stanu stacjonarnego wyrażenie na szybkość rozkładu ozonu. Jakie relacje pomiędzy szybkościami etapów elementarnych uzasadniają wyznaczoną doświadczalnie postać równania kinetycznego?

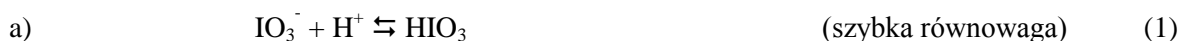
Zadanie 33. Lindemann podał następujący mechanizm reakcji:



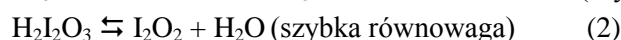
Przy jakich relacjach pomiędzy szybkościami etapów elementarnych będzie to reakcja I rzędu?

Zadanie 34. W roztworze wodnym reakcja: $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$ przebiega wieloetapowo.

Stwierdzono, że szybkość reakcji daje opisać się równaniem: $v = [IO_3^-][I^-][H^+]^2$. Określ jakiego rzędu jest reakcja względem jonów jodkowych i jaki jest całkowity rząd reakcji. Sprawdź, czy podany mechanizm reakcji jest zgodny z powyższym równaniem kinetycznym.



następne szybkie reakcje dla niskich stężeń jodków

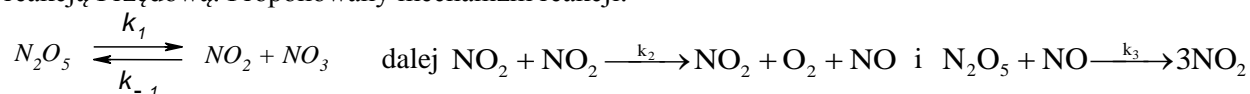


następne szybkie reakcje



następne szybkie reakcje dla niskich stężeń jodków

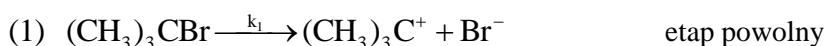
Zadanie 35. Uzasadnić, że reakcja rozkładu w fazie gazowej, w stałej objętości: $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ jest reakcją I rzędową. Proponowany mechanizm reakcji:



Zadanie 36. Wyznaczono stałe szybkości reakcji: $(CH_3)_3CBr + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + HBr$ w różnych temperaturach:

$t/^\circ C$	25	40	50	60	75
k/s^{-1}	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$7,62 \cdot 10^{-5}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$	$5,75 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$

a) Na podstawie proponowanego mechanizmu reakcji:



Określić, czy reakcja jest pierwszego czy pseudopierwszego rzędu.

b) Obliczyć energię aktywacji, oraz entalpię i entropię aktywacji w temperaturze 323 K.

Zadanie 37. W temperaturze 25°C badano kinetykę reakcji: $N_2O_5 + NO \rightarrow 3NO_2$ (P+T→3D). W doświadczeniu I ciśnienia początkowe substratów były odpowiednio równe $p_{0P} = 133$ Pa i $p_{0T} = 1,33 \cdot 10^4$ Pa, a zależność $\ln(p_P) = f(t)$ była linią prostą a czas połowicznej przemiany N_2O_5 wynosi 1,96 h. W doświadczeniu II dla identycznych wartości $p_{0P} = p_{0T} = 6,66 \cdot 10^3$ Pa otrzymano następujące wyniki zależności ciśnienia całkowitego od czasu:

t/h	0	0,5	1	1,5	2
$10^4 p_c / \text{Pa}$	1,331	1,441	1,529	1,604	1,670

a) Przyjmując, że równanie kinetyczne ma postać: $v = k p_P^\alpha p_T^\beta$. Oblicz α , β i k .

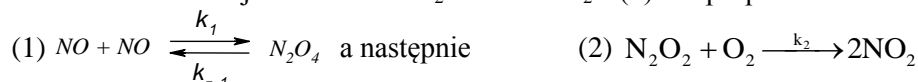
b) Zaproponowano następujący mechanizm reakcji: $N_2O_5 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} NO_2 + NO_3$ a następnie

$NO + NO_3 \xrightarrow{k_2} 2NO_2$. Przyjmując, że stężenie NO_3 jest małe i nie zmienia się w czasie wyprowadzić wyrażenie na szybkość reakcji $-dp_P/dt$, wyrażając stałą szybkości reakcji sumarycznej za pomocą stałych szybkości reakcji elementarnych.

Zadanie 38. W temperaturze 20 °C pod normalnym ciśnieniem przebiega nieodwracalny rozkład N_2O_5 , przy czym $k_1 = 0,0010 \text{ min}^{-1}$: 1) $N_2O_{5(g)} \xrightarrow{k_1} N_2O_{4(g)} + 1/2O_{2(g)}$ (P→C+1/2T). W tej samej temperaturze odwracalna dysocjacja N_2O_4 zachodzi bardzo szybko, a jej „ciśnieniowa stała równowagi” jest równa 45,0

Tr: 2) $N_2O_4 \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} 2NO_2$ Obliczyć ciśnienia cząstkowe N_2O_5 , O_2 , N_2O_4 , i NO_2 po upływie 200 minut od umieszczenia N_2O_5 w pustym naczyniu pod ciśnieniem 200 Tr.

Zadanie 39. Dla reakcji $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ (*) zaproponowano następujący mechanizm:



- Wyrazić pochodną $d[NO_2]/dt$ za pomocą k_1 , k_{-1} i k_2 jeżeli prężność N_2O_2 nie zmienia się w czasie
- Obliczyć energię aktywacji reakcji przyjmując, że energia aktywacji reakcji „1”, „-1” oraz „2” są odpowiednio równe 82kJ/mol, 205 kJ/mol oraz 183 kJ/mol. Uwzględnić, że $v_{-1} \gg v_2$.

Zadanie 40. W temperaturze 25,0°C przebiega pewna reakcja: $A + B \rightarrow C + D$ katalizowana produktem C. Jej szybkość, wprost proporcjonalna do c_A i c_C ($v = k c_A c_C$) początkowo wzrastała, następnie po 23,9 minutach osiągnęła maksimum i zaczęła spadać. Początkowe stężenia reagentów wynosiły: $c_{0A} = 0,326$; $c_{0B} = 0,284$ i $c_{0C} = 0,162 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

- Jakie będzie stężenie A w momencie osiągnięcia maksymalnej szybkości reakcji?
- Ile wynosi stała szybkości reakcji?

Zadanie 41. W kwaśnym roztworze szybkość reakcji jodowania acetonu: $CH_3COCH_3 + I_2 \xrightarrow{k} CH_3COCH_2I + H^+ + I^-$ (A+I) jest wprost proporcjonalna do iloczynu $v = k c_A c_{H^+}$, a nie zależy od stężenia jodu. Po czasie t_1 roztwór zawierał $(c_{0I} - x) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jodu w postaci I_2 i I_3^- .

- Podać scałkowane równanie kinetyczne tej reakcji
- W doświadczeniu A przeprowadzonym w 298 K stężenia początkowe wynosiły: $c_{0H^+} = 15,25 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{0A} = 75,85 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{0I} = 13,91 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Po czasie $9,99 \cdot 10^2$ s stężenie acetonu zmniejszyło się o 2,469. Obliczyć stałą szybkości reakcji.
- W doświadczeniu B $c_{0H^+} = 100 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{0A} = 108 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{0I} = 20 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Po jakim czasie od zapoczątkowania reakcji jej szybkość będzie największa?

Zadanie 42. W temperaturze 25°C badano wpływ chlorku sodowego na szybkość reakcji nadtlenodwusiarcznanu potasowego z jodkami: $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$
(N) (I)

Dla stężeń początkowych $c_{0N} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{0A} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ otrzymano następującą zależność stałej szybkości k od stężenia chlorku sodowego:

$10^4 c_{\text{NaCl}} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	18	36	60	90	120	144
$10^5 k / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1,733	1,862	2,000	2,147	2,300	2,417

Wykazać zgodność z zależnością Brönsteda-Bjerruma i obliczyć stałą szybkości reakcji dla „zerowej” siły jonowej.

Zadanie 43. Katalizowana kwasem estryfikacja: $\text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} \xrightarrow{k} \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$ ($\text{K} + \text{A} \rightarrow \text{E} + \text{W}$) przebiega praktycznie do końca. Szybkość reakcji opisana jest równaniem: $v = k c_{\text{H}^+} c_{\text{K}} c_{\text{A}}$. Dla $\text{pH} = 2$ i stężeń początkowych $c_{0\text{K}} = c_{0\text{A}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ czasy półtrwania reakcji zmieniają się w funkcji temperatury w następujący sposób:

$t/^\circ\text{C}$	15	20	25	30
$t_{1/2}/\text{h}$	2,002	1,408	1,004	0,719

- Oblicz pozorną i rzeczywistą stałą szybkości reakcji w tych temperaturach
- Oblicz entalpię i entropię aktywacji dla 25°C .

Zadanie 44. Hydroliza octanu metylu w obecności HCl przebiega w myśl równania: $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{E} + \text{W} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{K} + \text{A}$). Zakłada się, że reakcja jest nieodwracalna a stężenie kwasu (HCl) jest pomijalnie małe. Jeżeli stężenia początkowe estru i wody były odpowiednio równe: $c_{0\text{E}} = 0,7013 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{0\text{W}} = 52,19 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ uzyskano następującą zależność stężenia estru w funkcji czasu:

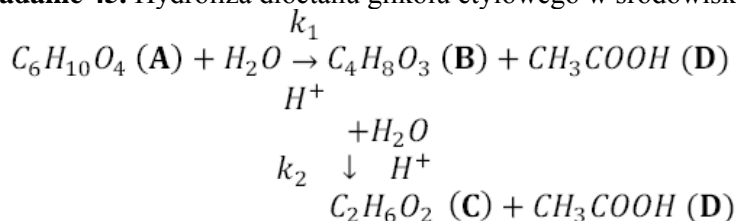
t/min	200	280	445	620	1515	1705
$c_{\text{E}}/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0,6168	0,5842	0,5286	0,4702	0,2714	0,2425

Jeżeli natomiast stężenia [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$] początkowe estru i wody były odpowiednio równe 2,511 i 0,993 a rozpuszczalnikiem był aceton to otrzymano następującą zależność stężenia estru od czasu:

t/min	60	120	180	240
$c_{\text{E}}/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	2,373	2,250	2,152	2,093

Wyznacz stałą szybkości reakcji w środowisku wodnym i acetonowym.

Zadanie 45. Hydroliza dioctanu glikolu etylowego w środowisku kwaśnym przebiega dwuetapowo:



W temperaturze 18°C wartość stałych k_1 i k_2 są tego samego rzędu. Sumaryczne stężenie monoestru (B) i glikolu (C) oznaczono miareczkując uwolniony kwas octowy wodorotlenkiem baru. Otrzymano następujące wyniki:

t/h	0	47,5	96	192	288	∞
$10^3 c_{\text{(B+C)}} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0	11,65	21,96	38,45	50,84	88,25

W celu wyznaczenia stałych k_1 i k_2 wykonano dodatkowe badanie reakcji hydrolizy octanu glikolu (B) uzyskując, tą samą metodą co poprzednią, następujące rezultaty:

t/h	0	47	96	192	388	∞
$10^3 c_{\text{B}} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	111,0	103,6	96,1	83,6	72,6	0

Wyznacz stałe szybkości k_1 i k_2 .