

Chemia fizyczna 2 (2016/2017) – część 4

Zadanie 46. Kwas *d*-kamforowy rozkłada się w wyższych temperaturach na dwutlenek węgla i kamforę w myśl reakcji: $C_{10}H_{15}O_2COOH \xrightarrow{k_1} C_{10}H_{16}O + CO_2$. Kinetykę tej reakcji badano w różnych rozpuszczalnikach i stwierdzono, że w etanolu ubytek kwasu *d*-kamforowego był znacznie większy niż w innych rozpuszczalnikach w wyniku przebiegu równoległej reakcji estryfikacji: $C_{10}H_{15}O_2COOH + C_2H_5OH \xrightarrow{k_2} C_{10}H_{15}O_2COOC_2H_5 + H_2O$. Przebieg obu reakcji śledzono w następujący sposób:

- Miareczkowano próbki mieszaniny reakcyjnej o objętości $20,00\text{cm}^3$ roztworem $Ba(OH)_2$ o stężeniu $0,050\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- Wydzielający się CO_2 pochłaniano i oznaczano jego łączną masę w przeliczeniu na 200cm^3 roztworu reagującego.

W temperaturze 98°C uzyskano następujące wyniki:

t/min	0	10	20	30	40	60	80
$V_{Ba(OH)_2} / \text{cm}^3$	20,00	16,26	13,25	10,68	8,74	5,88	3,99
m_{CO_2} / g	0	0,0841	0,1545	0,2094	0,2482	0,3045	0,3556

Wyznaczyć rzędy i stałe szybkości obu reakcji przy założeniu, że w podanych warunkach są one praktycznie nieodwracalne.

Zadanie 47. Wyznaczyć rząd i stałą szybkości reakcji (1) rozkładu N_2O_5 w fazie gazowej $2N_2O_{5(g)} \rightarrow 2N_2O_{4(g)} + O_{2(g)}$ (1) z uwzględnieniem reakcji odwracalnej rozkładu $N_2O_{4(g)}$ $N_2O_{4(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$ (2) Rozkład $N_2O_{5(g)}$ badano w układzie izochorycznym w temperaturze $55,0^\circ\text{C}$ mierząc ciśnienie całkowite w funkcji czasu. Otrzymano następujące wyniki:

t/min	3	4	6	10	14	22	30	∞
P/Tr	424,5	449,0	491,8	551,3	589,4	634,0	654,5	673,7

Wartość „ciśnieniowej stałej równowagi” reakcji (2) $K_p = P_{NO_2}^2 / P_{N_2O_4}$ i stan jej równowagi ustala się niemal natychmiast.

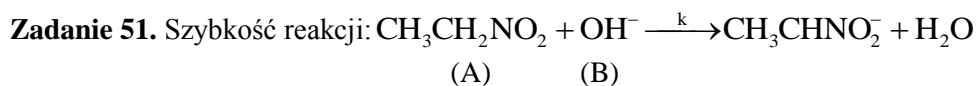
Zadanie 48. Badając w 1373K reakcję termicznego rozkładu amoniaku na katalizatorze (druć wolframowy) znaleziono następujące wartości okresu połowicznej przemiany dla różnych ciśnień początkowych NH_3 :

$10^{-3} p_0 / \text{Pa}$	35,3	17,3	7,73	2,13	1,07	0,53
$t_{1/2} / \text{s}$	456	222	102	60	54	48

Wyznaczyć rząd reakcji i przedyskutować otrzymane wyniki z punktu widzenia mechanizmu reakcji kontaktowych Langmuira-Hinselwooda.

Zadanie 49. Dla reakcji przebiegającej zgodnie z równaniem stechiometrycznym: $2ICl + H_2 \rightarrow 2HCl + I_2$ określono doświadczalnie równanie kinetyczne: $v = k \cdot [ICl] \cdot [H_2]$. Zaproponować możliwy mechanizm reakcji.

Zadanie 50. Dla reakcji przebiegającej w fazie gazowej zgodnie z równaniem: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ określono doświadczalnie równanie kinetyczne $v = k [NO]^\alpha [O_2]^\beta$, gdzie $\alpha = 2$ a $\beta = 1$. Stwierdzono, że szybkość reakcji maleje ze wzrostem temperatury (co to oznacza?). Zaproponować możliwy mechanizm reakcji. {NO w fazie stałej występuje jako N_2O_2 }



określa równanie: $-\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B$

- a) Wiedząc, że w temperaturze $25,0^\circ\text{C}$ w czasie 0,25 minut przereaguje 0,5% początkowej ilości substancji A, obliczyć stałą szybkości reakcji. Stężenia początkowe wynosiły:
 $c_{0A} = 0,00200 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $c_{0B} = 0,300 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- b) Obliczyć czas, po którym przereaguje połowa początkowej ilości substancji A.

Zadanie 52. Badano jednocząsteczkową reakcję $A \rightarrow B$ w temperaturze 25°C przebiegającą samorzutnie. Gdy zastosowano katalizator (w tej samej temperaturze) stała szybkości reakcji zwiększyła się 17-krotnie. Zakładając, że entropia aktywacji zmniejszyła się o $2\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, oblicz o ile zmniejszyła się E_a w wyniku zastosowanego katalizatora.