

## Treeningülesanded, kineetika

### Keemia ülemastme sessioon, 23. jaanuar 2010, Tartu

#### Ülesanne 1. VV1997

Nitramiid laguneb vees aeglaselt summaarse reaktsioonivõrrandi järgi  $\text{NO}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .

Kindla hulga nitramiidi lagunemist uuriti kinnises anumal püsival temperatuuril  $\text{N}_2\text{O}$  osarõhu  $p$  määramise teel sõltuvalt reaktsiooniajast  $t$

$t$ , min	0	5	10	15	20	25	$\infty$
$p$ , kPa	0	6,8	12,4	17,2	20,8	24,0	40,0

Erinevate  $\text{NO}_2\text{NH}_2$  lahuste uurimisel tuletati lagunemisreaktsiooni kineetiline võrrand

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}^+]}$$

Vastage järgmistele küsimustele.

- a) Milline on reaktsiooni näiv järk puhverlahuses?  
 b) Milline järgmistest mehhanismidest on kõige sobivam kineetilise võrrandi (1) seletamiseks:

- i.  $\text{NO}_2\text{NH}_2 \xrightarrow{k_1} \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (limiteeriv)
- ii.  $\text{NO}_2\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO}_2\text{NH}_3^+$   
 $\text{NO}_2\text{NH}_3^+ \xrightarrow{k_2} \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$  (limiteeriv)
- iii.  $\text{NO}_2\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2\text{NH}^- + \text{H}^+$   
 $\text{NO}_2\text{NH}^- \xrightarrow{k_3} \text{N}_2\text{O} + \text{OH}^-$  (limiteeriv)  
 $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

Tuletada mehhanismidele i–iii vastavad kineetilised võrrandid ja võrdlusest võrrandiga leida mehhanism.

- c) Mis suunas muutub reaktsioonikiirus lahuse pH suurenemisel?  
 d) Arvutada tabeliandmetest reaktsiooni kiiruskonstant  $k' = k/[\text{H}^+]$ .  
 e) Kui palju aega kulub aine lagunemiseks 99,9% ulatuses tingimustes, millele vastavad tabeliandmed?

**Ülesanne 2.** BChO2001

Üheks sisepõlemismootoris ning heitgaasides toimuvaks reaktsiooniks on  $\text{NO}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{NO}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$

Selle mudelreaktsiooni jaoks on saadud järgmised eksperimentaalsed andmed:

Eksperiment	Algkontsentratsioon [NO <sub>2</sub> ], mol/dm <sup>3</sup>	Algkontsentratsioon [CO], mol/dm <sup>3</sup>	Algkiirus.
1	0,10	0,10	0,0050
2	0,40	0,10	0,080
3	0,10	0,20	0,0050

a) Milline on reaktsiooni kineetiline võrrand?

b) Summaarse reaktsiooni jaoks on esitatud järgmised võimalikud mehhanismid:

- i.  $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$
- ii.  $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$   
 $\text{NO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$
- iii.  $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}_2$   
 $\text{O}_2 + 2\text{CO} \rightarrow 2\text{CO}_2$   
 $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$

Milline on limiteeriv staadium? Milline mehhanism on enim põhjendatud füüsikaliselt?

c) Kujutage skemaatiliselt valitud mehhanismi jaoks reaktsiooni energeetiline diagramm koordinaatides energia-reaktsioonitee.

**Ülesanne 3.** RKO2004.I

Möödeti raud(II) oksüdeerimise kiirust tserium(IV)-ga vesilahuses:

Tabelis on esitatud lähtekontsentratsioonid ja vastavad kiirused.

[Ce <sup>4+</sup> ], M	[Fe <sup>2+</sup> ], M	$v$ , M·s <sup>-1</sup>
$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$
$3,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$

a) Koostage reaktsiooni summaarne võrrand (ioonilises vormis).

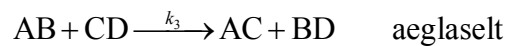
b) Koostage reaktsiooni kineetiline võrrand.

c) Arvutage reaktsiooni kiiruskonstandi  $k$  väärtus.

d) Arvutage [Ce<sup>4+</sup>] ja [Fe<sup>2+</sup>] väärtused hetkel, kui reaktsioon on juba 1 min toimunud ning algkontsentratsioonid [Ce<sup>4+</sup>]<sub>0</sub> ja [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> on  $2,6 \cdot 10^{-5}$  M ja  $1,3 \cdot 10^{-5}$  M vastavalt.

**Ülesanne 4.** RKO2004.I

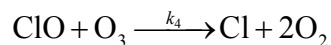
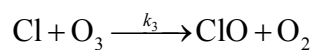
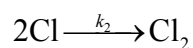
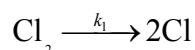
Hüpotetiline reaktsioon kulgeb järgmise mehhanismi kohaselt:



- a) Koostage ja tasakaalustage summaarne reaktsioonivõrrand.  
 b) Väljendage reaktsioonikiirus ainult reagentide (st  $A_2$ , B ja CD) kontsentratsioonide kaudu.

**Ülesanne 5.**

Osoon laguneb atmosfääri ülemises osas  $O_2$  –ks. Nendest reaktsioonidest võtab osa  $Cl_2$ :



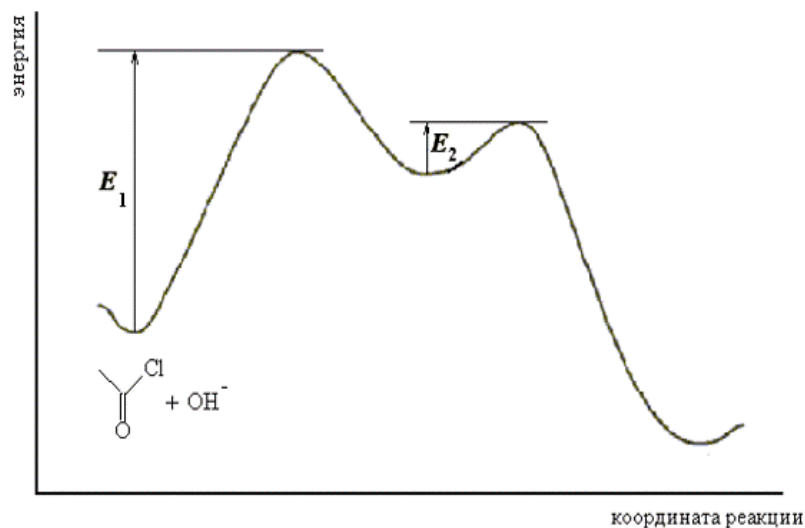
- a) Kirjutage välja  $d(Cl)/dt$ ,  $d(ClO)/dt$   
 b) Kasutades steady-state approximation-it, leidke  $[Cl]$ ,  $[ClO]$

c) Näidake, et 
$$\frac{d[O_3]}{dt} = -2k_3[O_3] \sqrt{\frac{k_1[Cl_2]}{k_2}}$$

- d) Miks  $k_4$  ei esine viimases võrrandis?

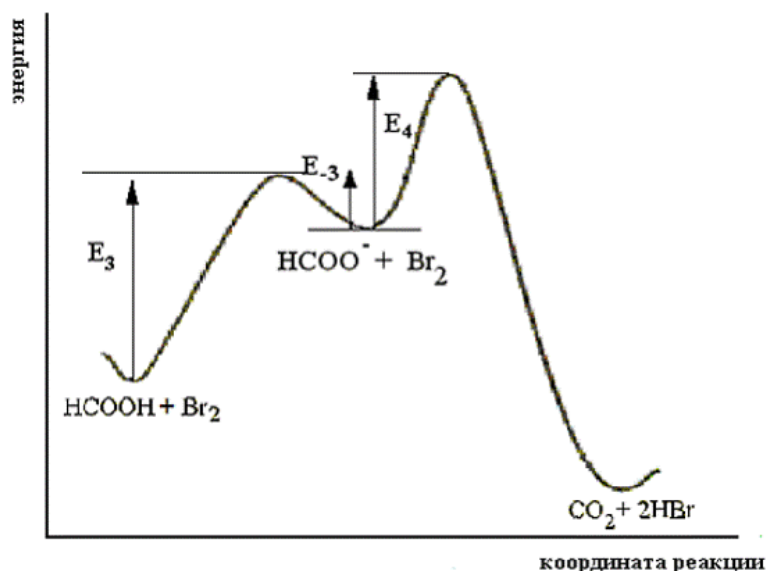
**Ülesanne 6.** M2004.I.2

Atsetüülkloriidi aluseline hüdrolüüs on pöördumatu reaktsioon, mis toimub kahe staadiumiga:  $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{P}$ . Reaktsiooni energiadiagramm on näidatud joonisel:



- Joonistage vaheühendi (I) ja produkti (P) struktuurivalemid.
- Energiadiagrammil määrake vaheühendi (I) ja kahe siirdeseisundi (TS1 ja TS2) asetuskohad.
- Mis on reaktsiooni limiteeriv staadium.
- Tuletage reaktsiooni kineetiline võrrand ja määrake reaktsiooni järk.
- Väljendage reaktsiooni aktivatsioonienergia  $E_1$  ja  $E_2$  kaudu.

Sipelghape oksüdatsioonireaktsiooni broomiga kirjeldakse üldvõrrandiga:  $\text{HCOOH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Br}^- + 2\text{H}^+$ . Uurimised näitasid, et reaktsiooni kineetikat kirjeldab võrrand:  $v = k \cdot [\text{Br}_2] \cdot [\text{HCOOH}] / [\text{H}^+]$ . Reaktsiooni energiadiagramm on näidatud joonisel:

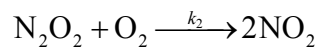
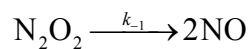
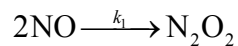


- Mis on selle reaktsiooni järk?
- Pakkuge reaktsiooni mehhanism, mis klappib uurimuste tulemustega.
- Väljendage reaktsiooni kiiruskonstant staadiumite kiiruskonstandite kaudu.

i) Väljendage reaktsiooni aktivatsioonienergia  $E_3$ ,  $E_{-3}$  ja  $E_4$  kaudu.

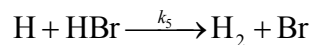
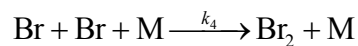
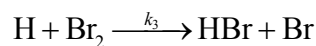
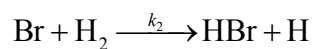
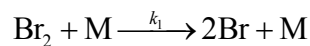
### Ülesanne 7.

Reaktsiooni:  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  mehhanism:



Oletades, et  $\text{N}_2\text{O}_2$  on steady-state'is, leidke  $d(\text{NO}_2)/dt$ . Näidake, et kui  $k_{-1} \gg k_2$ , siis  $d[\text{NO}_2]/dt = k_{\text{obs}} [\text{O}_2][\text{NO}]^2$ , väljendage  $k_{\text{obs}}$   $k_1$ ,  $k_{-1}$  ja  $k_2$  abil.

### Ülesanne 8.



Kasutades steady-state approx., tõestage, kas 
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{[\text{Br}_2] + \left(\frac{k_5}{k_3}\right)[\text{HBr}]}$$