

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 N_2O osarõhu p määramise teel sõltuvalt reaktsiooniajast t

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

Erinevate NO_2NH_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 ₂], mol/dm ³	Algkontsentratsioon [CO], mol/dm ³	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 ⁴⁺], M	[Fe ²⁺], M	v , M·s ⁻¹
$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$
$3,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$

a) Koostage reaktsiooni summaarne võrrand (ioonilises vormis).

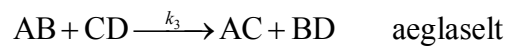
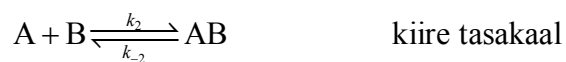
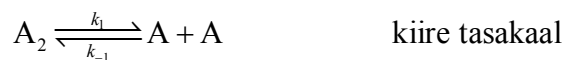
b) Koostage reaktsiooni kineetiline võrrand.

c) Arvutage reaktsiooni kiiruskonstandi k väärtus.

d) Arvutage [Ce⁴⁺] ja [Fe²⁺] väärtused hetkel, kui reaktsioon on juba 1 min toimunud ning algkontsentratsioonid [Ce⁴⁺]₀ ja [Fe²⁺]₀ on $2,6 \cdot 10^{-5}$ M ja $1,3 \cdot 10^{-5}$ M vastavalt.

Ülesanne 4. RKO2004.I

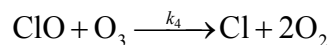
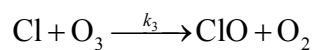
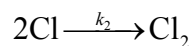
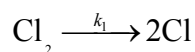
Hüpotetiline reaktsioon kulgeb järgmise mehhanismi kohaselt:



- 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 :



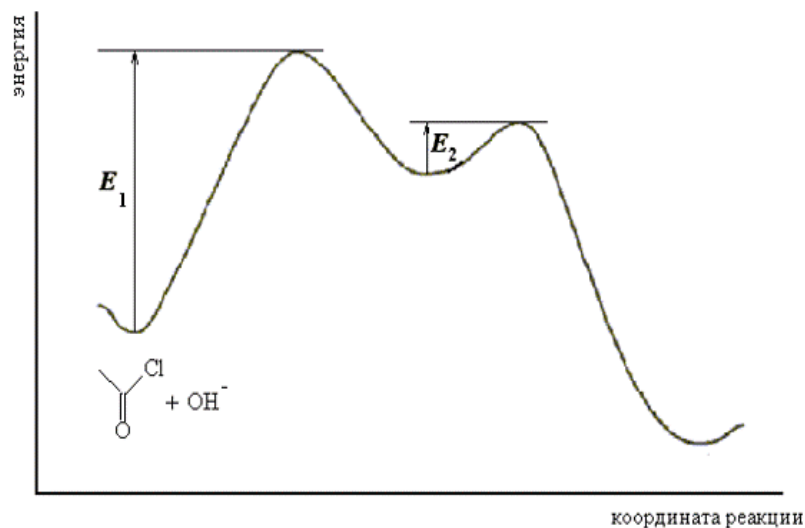
- a) Kirjutage välja $d(Cl)/dt$, $d(ClO)/dt$
 b) Kasutades steady-state approximation-it, leidke $[Cl]$, $[ClO]$

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?

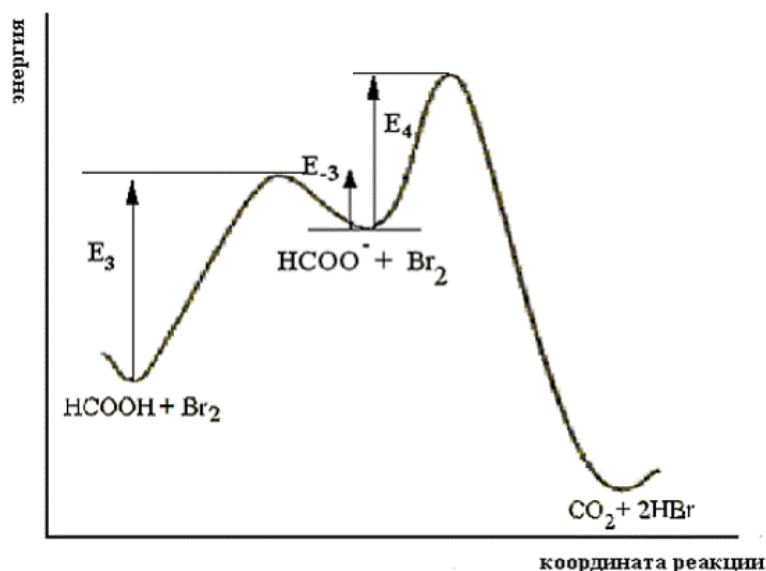
Ülesanne 6. M2004.I.2

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:

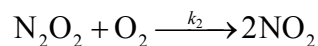
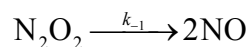
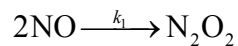


- Mis on selle reaktsiooni järk?
- Pakkuge reaktsiooni mehhanism, mis klappib uurimuste tulemustega.
- Väljendage reaktsiooni kiiruskonstant staadiumite kiiruskonstandite kaudu.

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

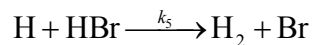
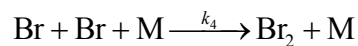
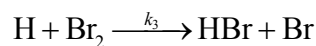
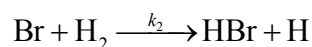
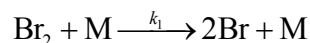
Ülesanne 7.

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



Oletades, et N_2O_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_{obs} k_1 , k_{-1} ja k_2 abil.

Ülesanne 8.



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