

# Vastused, kineetika

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

### Ülesanne 1. VV1997

a) Järk puhverlahuses on 1.

b) I  $v = k_1 [\text{NH}_2\text{NO}_2]$

II  $v = k_2 [\text{NO}_2\text{NH}_3^+] = k_2 K'_t [\text{NH}_2\text{NO}_2] [\text{H}^+]$

III  $v = k_3 [\text{NO}_2\text{NH}^-] = k_3 K''_t \frac{[\text{NH}_2\text{NO}_2]}{[\text{H}^+]}$  **Otsitav mehhanism III**

c) pH suurenemisel reaktsiooni kiirus kasvab

d)  $k' = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_t} = \frac{1}{t} \ln \frac{p^\infty}{p^\infty - p}$

$$k' = \frac{1}{5} \ln \frac{40}{40 - 6,8} = 0,0162 \cdot 2,3 = 0,0373$$

$$k' = \frac{1}{10} \ln \frac{40}{40 - 12,4} = 0,0370$$

$$k' = \frac{1}{15} \ln \frac{40}{40 - 17,2} = 0,0374$$

$$k' = \frac{1}{20} \ln \frac{40}{40 - 20,8} = 0,0366$$

$$k' = \frac{1}{25} \ln \frac{40}{40 - 24} = 0,0366$$

Keskmine  $0,037 \text{ min}^{-1}$

e)

$$\frac{100}{100 - x} = e^{k't}$$

$$\frac{100}{100 - 99,9} = \frac{100}{0,1} = 1000$$

$$t = \frac{1}{k'} \ln 1000 = \frac{3 \cdot 2,3}{0,037} = 186,7 \text{ min} = 3,11 \text{ h}$$

### Ülesanne 2. BChO2001

a) Reaktsiooni kineetiline võrrand:  $v = k \cdot [\text{NO}_2]^m \cdot [\text{CO}]^n$

Esimese ja teise eksperimendi andmetest leiame m:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[\text{NO}_2]_2^m [\text{CO}]_2^n}{k[\text{NO}_2]_1^m [\text{CO}]_1^n} = \left( \frac{[\text{NO}_2]_2}{[\text{NO}_2]_1} \right)^m$$

$$0,080 / 0,005 = (0,4 / 0,1)^m$$

$$16 = 4^m, m = 2$$

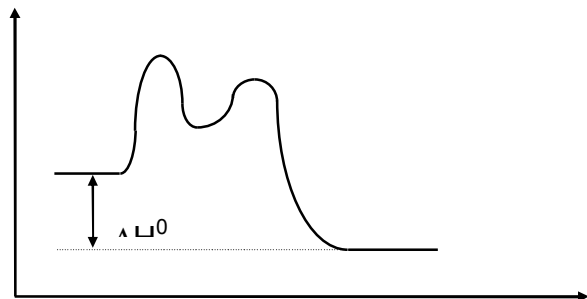
Esimese ja teise eksperimendi andmetest leiame, et  $n = 0$ .

Lõplik reaktsiooni kineetiline võrrand:  $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$

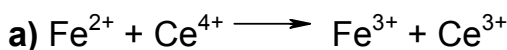
b) Mehhanism I) ei sobi, sest ta ei lange kokku meie reaktsiooni tuletatud kineetilisele võrrandile. Reaktsiooni kiirus määratakse kõige aeglasema staadiumi järgi. Mehhanismile II) ja III) kiirus limiteeriv on esimene staadium. Mõlemad mehhanismid vastavad reaktsiooni kineetilisele võrrandile, kuid mehhanism II) põhjalikumalt põhjendatud, sest ta hõlmab ainult bimolekulaarsed reaktsioonid.

Vastus: Mehhanism II), esimene staadium.

c)



Ülesanne 3. RKO2004.I



b)  $v = k[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]$

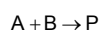
c)  $k = \frac{v}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]} \Rightarrow k = \frac{2,0 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}}{1,1 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

d) Selle probleemi lahendamiseks on vaja kasutada valemit:

$$kt = \frac{1}{[\text{B}]_0 - [\text{A}]_0} \ln \frac{[\text{A}]_0([\text{B}]_0 - x)}{[\text{B}]_0([\text{A}]_0 - x)}$$

mida võib leida füüsikalise keemia raamatus „Esimese järku lihtreaktsiooni kiineetiline võrrand” teemal («Кинетика реакций целого порядка»).

Allpool on selle valemi tuletamine:



$$v = \frac{dP}{dt} = k[\text{A}][\text{B}] \Rightarrow \frac{d[\text{A}]}{dt} = -k[\text{A}][\text{B}] = -k([\text{A}]_0 - x)([\text{B}]_0 - x)$$

Kuna  $\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{dx}{dt} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k[\text{A}][\text{B}] = k([\text{A}]_0 - x)([\text{B}]_0 - x)$

$$\int_0^x \frac{dx}{([\text{A}]_0 - x)([\text{B}]_0 - x)} = \int_0^x k dt$$

$$kt = \int_0^x \frac{dx}{([\text{A}]_0 - x)([\text{B}]_0 - x)} = \frac{1}{[\text{B}]_0 - [\text{A}]_0} \int_0^x \left( \frac{1}{[\text{A}]_0 - x} - \frac{1}{[\text{B}]_0 - x} \right) dx = \frac{1}{[\text{B}]_0 - [\text{A}]_0} \left( \ln \left( \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]_0 - x} \right) - \ln \left( \frac{[\text{B}]_0}{[\text{B}]_0 - x} \right) \right)$$

$$kt = \frac{1}{[\text{B}]_0 - [\text{A}]_0} \ln \frac{[\text{A}]_0([\text{B}]_0 - x)}{[\text{B}]_0([\text{A}]_0 - x)}$$

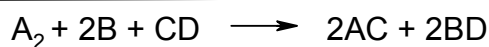
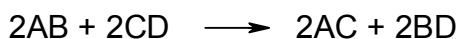
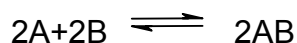
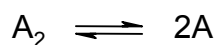
$$1,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 60 \text{ s} (2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M} - 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}) = \ln \frac{1,3 \cdot 10^{-5} (2,6 \cdot 10^{-5} - x)}{2,6 \cdot 10^{-5} (1,3 \cdot 10^{-5} - x)}$$

$$x = 0,913 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = 2,6 \cdot 10^{-5} - x = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M} - 0,913 \cdot 10^{-5} \text{ M} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1,3 \cdot 10^{-5} - x = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M} - 0,913 \cdot 10^{-5} \text{ M} = 0,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

### Ülesanne 4. RKO2004.I



$$v = k_3[AB][CD] = \frac{k_3k_2}{k_{-2}}[CD][A][B] = \frac{k_3k_2}{k_{-2}} \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[CD][B]\sqrt{[A_2]}$$

### Ülesanne 5.

$$\frac{d[Cl]}{dt} = 2k_1[Cl_2] - 2k_2[Cl]^2 - k_3[Cl][O_3] + k_4[ClO][O_3] = 0$$

$$\frac{d[ClO]}{dt} = k_3[Cl][O_3] - k_4[ClO][O_3] = 0$$

$$2k_1[Cl_2] - 2k_2[Cl]^2 = 0$$

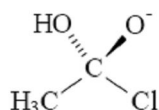
$$[Cl] = \sqrt{\frac{k_1[Cl_2]}{k_2}}$$

$$[ClO] = \frac{k_3[Cl][O_3]}{k_4[O_3]} = \frac{k_3[Cl]}{k_4} = \frac{k_3}{k_4} \sqrt{\frac{k_1[Cl_2]}{k_2}}$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_3[Cl][O_3] - k_4[ClO][O_3] = -k_3[O_3] \sqrt{\frac{k_1[Cl_2]}{k_2}} - k_4[O_3] \frac{k_3}{k_4} \sqrt{\frac{k_1[Cl_2]}{k_2}} = -2k_3[O_3] \sqrt{\frac{k_1[Cl_2]}{k_2}}$$

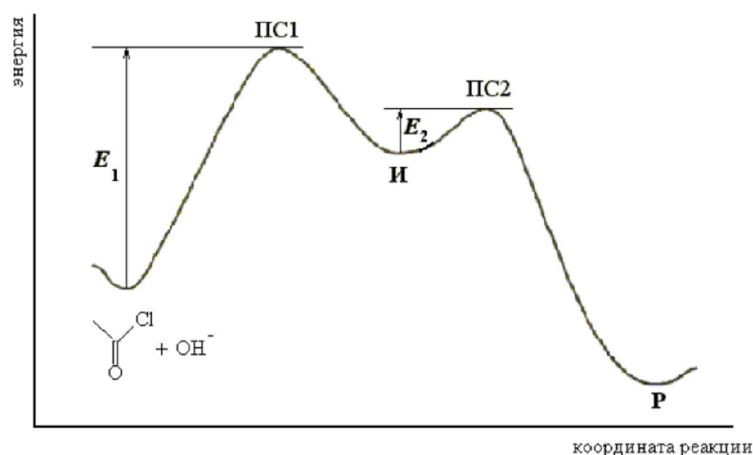
### Ülesanne 6. M2004.I.2

1. Интермедиаг (И) –



Продукты (Р) –  $CH_3COOH$  и  $Cl^-$  (1 балл).

2. (1 балл).



3. Энергетический барьер на первой стадии намного больше, чем на второй, поэтому лимитирующая стадия – первая (0.5 балла).

4. Скорость реакции равна скорости лимитирующей стадии:

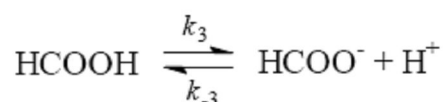
$$w = k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}] \cdot [\text{OH}^-].$$

Общий порядок – второй (1 балл).

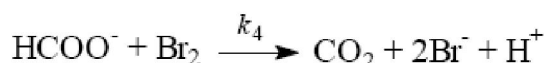
5. Общая энергия активации равна энергии активации первой стадии:  $E = E_1$  (1 балл).

6. В числителе произведение двух концентраций, в знаменателе – одна, поэтому общий порядок реакции равен  $2 - 1 = 1$  (0.5 балла).

7. Реакция начинается с обратимой диссоциации муравьиной кислоты:



Образующийся анион окисляется бромом:



Скорость образования продуктов:

$$w = k_4 \cdot [\text{HCOO}^-] \cdot [\text{Br}_2].$$

Из энергетической диаграммы следует, что равновесие диссоциации муравьиной кислоты быстро устанавливается (низкий барьер для обратной реакции), но формиат расходуется медленно во второй стадии (высокий второй барьер), поэтому концентрацию ионов  $\text{HCOO}^-$  можно определить из условия квазиравновесия:

$$k_3 \cdot [\text{HCOOH}] = k_{-3} \cdot [\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}^+],$$

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{k_3 \cdot [\text{HCOOH}]}{k_{-3} \cdot [\text{H}^+]}$$

Подставляя это выражение в кинетическое уравнение, находим:

$$w = \frac{k_4 k_3 \cdot [\text{Br}_2] \cdot [\text{HCOOH}]}{k_{-3} \cdot [\text{H}^+]}$$

Это уравнение совпадает с экспериментальным результатом (3 балла).

8.  $k = \frac{k_3 k_4}{k_{-3}}$  (1 балл).

9.  $\ln k = \ln k_3 + \ln k_4 - \ln k_{-3}$ .

$$E = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \left( \frac{d \ln k_3}{dT} + \frac{d \ln k_4}{dT} - \frac{d \ln k_{-3}}{dT} \right) = E_3 + E_4 - E_{-3} \quad (1 \text{ балл}).$$

### Ülesanne 7.

a)

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2k_2 [\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1 [\text{NO}]^2 - k_{-1} [\text{N}_2\text{O}_2] - 2k_2 [\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = 0$$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1 [\text{NO}]^2}{k_{-1} + 2k_2 [\text{O}_2]}$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 [\text{O}_2][\text{NO}]^2}{k_{-1} + 2k_2 [\text{O}_2]}$$

b)

$$k_{-1} \gg k_2$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 [\text{O}_2][\text{NO}]^2}{k_{-1} + 2k_2 [\text{O}_2]} \approx \frac{2k_1 k_2 [\text{O}_2][\text{NO}]^2}{k_{-1}} = k_{obs} [\text{O}_2][\text{NO}]^2$$

$$k_{obs} = \frac{2k_1 k_2}{k_{-1}}$$

c)  $k_{obs} = 7 \cdot 10^9 (\text{dm}^3)^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$

### Ülesanne 8.

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] + k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] - k_5 [\text{H}][\text{HBr}]$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2k_1 [\text{Br}_2][\text{M}] - k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] + k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] - 2k_4 [\text{Br}]^2 [\text{M}] + k_5 [\text{H}][\text{HBr}] = 0$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] - k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] - k_5 [\text{H}][\text{HBr}] = 0$$

$$2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - 2k_4[\text{Br}]^2[\text{M}] = 0$$

$$[\text{Br}] = \sqrt{\frac{k_1[\text{Br}_2]}{k_4}}$$

$$[\text{H}] = \frac{k_2[\text{Br}][\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_5[\text{HBr}]} = \sqrt{\frac{k_1[\text{Br}_2]}{k_4}} \frac{k_2[\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_5[\text{HBr}]}$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{H}_2] \sqrt{\frac{k_1[\text{Br}_2]}{k_4}} + \sqrt{\frac{k_1[\text{Br}_2]}{k_4}} \frac{k_2 k_3 [\text{H}_2][\text{Br}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_5[\text{HBr}]} - \sqrt{\frac{k_1[\text{Br}_2]}{k_4}} \frac{k_2 k_5 [\text{H}_2][\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2] + k_5[\text{HBr}]} =$$

$$= k_2[\text{H}_2] \sqrt{\frac{k_1[\text{Br}_2]}{k_4}} \left( 1 + \frac{k_3[\text{Br}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_5[\text{HBr}]} - \frac{k_5[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2] + k_5[\text{HBr}]} \right) =$$

$$= k_2[\text{H}_2] \sqrt{\frac{k_1[\text{Br}_2]}{k_4}} \left( \frac{k_3[\text{Br}_2] + k_5[\text{HBr}] + [\text{Br}_2]k_3 - k_5[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2] + k_5[\text{HBr}]} \right) = \frac{2k_3 k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{k_3[\text{Br}_2] + k_5[\text{HBr}]} =$$

$$= \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{[\text{Br}_2] + \frac{k_5}{k_3} [\text{HBr}]}$$