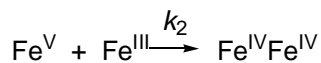
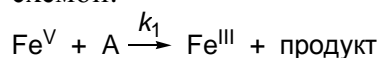


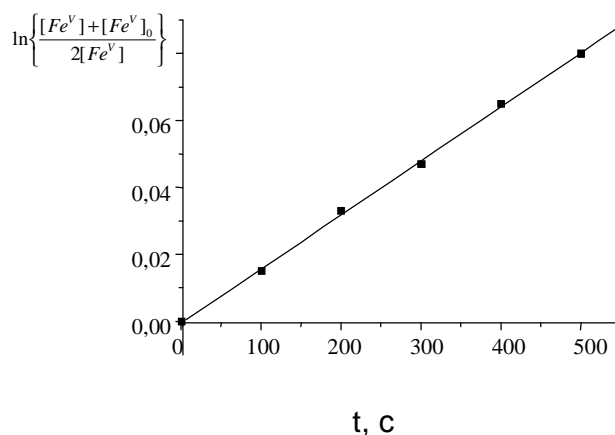
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

ЗАДАНИЕ 1.

1. Комплекс железа(V) Fe^V способен окислять алкен А в ацетонитриле в соответствии со схемой:



Обнаружено, что если в начальный момент времени концентрации Fe^V и А равнялись 0.05 М, зависимость концентрации Fe^V от времени соответствует приведённому графику. Найдите значение k_1 , если известно, что Fe^{III} – очень реакционноспособная частица, а димер $Fe^{IV}Fe^{IV}$ – инертное соединение.



2. Селективная тетрамеризация этилена в 1-октен проводится в стационарных условиях в реакторе полного перемешивания (в реактор подаётся газообразный этилен, а в результате реакции образуется жидкий октен-1). При малых временах контакта t степень превращения этилена α линейно зависит от времени контакта

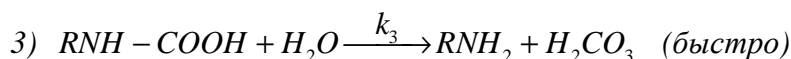
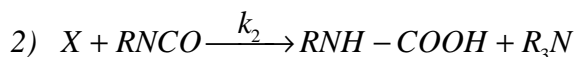
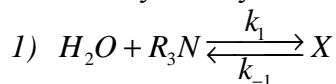
$$a = bt,$$

причем коэффициент пропорциональности b не зависит от давления в реакторе. Определите порядок реакции по этилену.

3. При некоторых условиях продуктом реакции тетрафторэтилена (C_2F_4) и ацетилена (C_2H_2) является 1,1-дифторпропин ($C_3F_2H_2$). В серии опытов с избытком ацетилена начальная концентрация ацетилена выбиралась одинаковой, а начальная концентрация C_2F_4 варьировалась. Продолжительность реакции во всех случаях была одинакова и равна 0.1 с. По приведенным в таблице данным графически оцените порядок реакции образования $C_3F_2H_2$ по тетрафторэтилену.

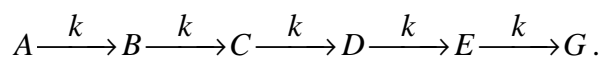
$[C_2F_4]_0$ моль/л	0,0251	0,0398	0,0631	0,1
$[C_3F_2H_2]$ моль/л	$9,46 \times 10^{-4}$	$1,27 \times 10^{-3}$	$1,71 \times 10^{-3}$	$2,29 \times 10^{-3}$

4. Гидролиз изоцианатов может протекать с промежуточным образованием карбаминовой кислоты по следующему механизму:



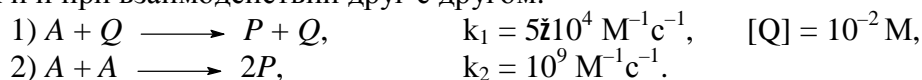
Концентрации X и карбаминовой кислоты предполагаются квазистационарными. Найдите эффективную энергию активации реакции при малых степенях превращения, если известны энергии активации всех стадий и выполняется условие $E_{-1} = E_2$.

5. Найдите уравнения кинетических кривых для всех веществ, участвующих в следующей последовательности мономолекулярных превращений:



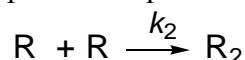
В начальный момент времени в системе присутствует только вещество A с концентрацией A_0 .

6. После воздействия короткого импульса света в водном растворе нафталина образовались триплетно-возбуждённые молекулы (A) с концентрацией 10^{-6} М, которые нестабильны и дезактивируются как за счёт реакции с аква-комплексами переходного металла Q , так и при взаимодействии друг с другом.



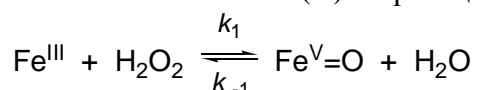
Через какое время концентрация триплетно-возбуждённых молекул уменьшится в 10 раз?

7. В результате радиационного облучения постоянной интенсивности в системе образуются радикальные частицы R со скоростью W_0 радикалов·см⁻³·с⁻¹. В дальнейшем радикалы рекомбинируют по реакции:

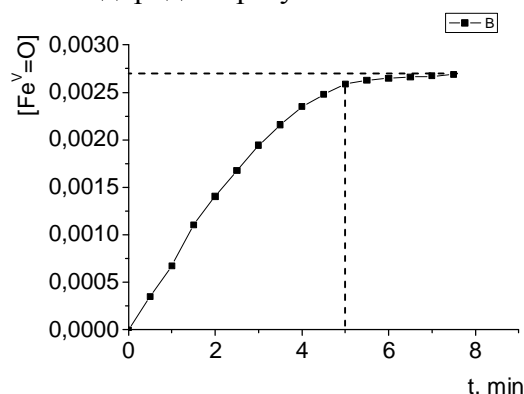
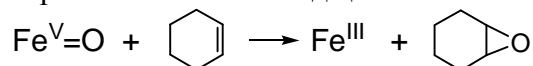


Найдите уравнения кинетических кривых для R и R_2 , предполагая, что облучение началось в момент времени $t = 0$.

8. При добавлении комплекса железа(III) в раствор перекиси водорода образуется оксокомплекс железа(V) по реакции:



Зависимость концентрации $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ от времени для этого случая изображена на рисунке. Если исходный раствор до добавления комплекса железа содержал также избыток циклогексена, то концентрация $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ оказывалась ниже порога обнаружения. При этом образовывался эпоксид циклогексена:

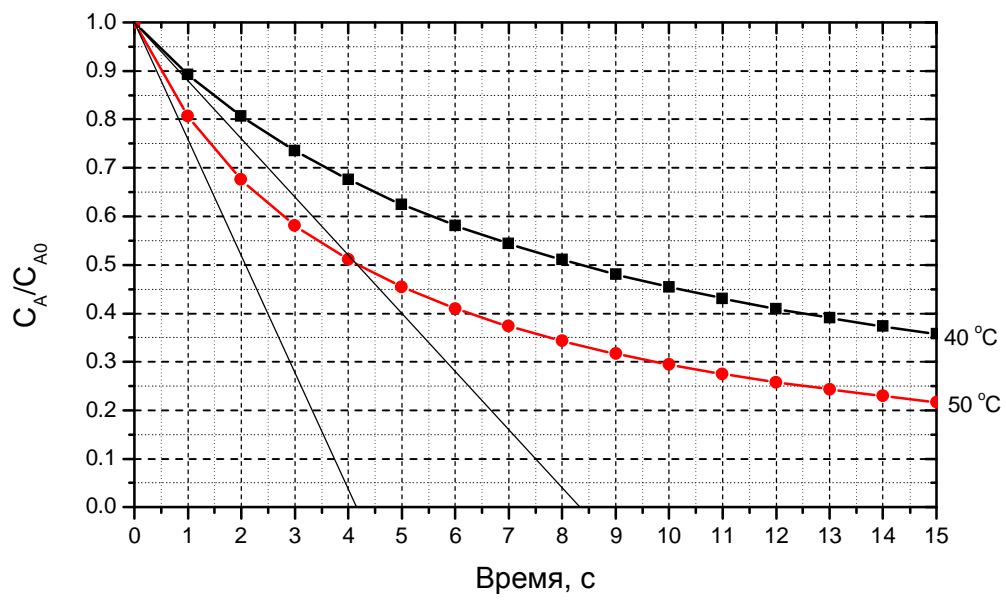


Оцените k_1 , k_{-1} и концентрацию эпоксида циклогексена через 10 мин после начала реакции, если $[\text{Fe}^{\text{III}}]_0 = 0.027$ М, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.27$ М, $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.1$ М, $[\text{C}_6\text{H}_{10}]_0 = 1$ М.

9. На вход реактора **идеального смешения** объемом 0,25 л подаётся реагент A при атмосферном давлении и температуре 298 К, с начальной объёмной скоростью 0,01 л/с.

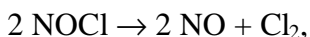
В реакторе происходит процесс $3A \xrightarrow{k} B$. Найдите величину константы скорости k , если известно, что на выходе из реактора скорость потока уменьшается вдвое по сравнению с начальной.

10. Для реакции разложения вещества A была измерена зависимость от времени доли непрореагировавшего вещества (C_A/C_{A0}) при двух температурах: 40°C и 50°C. Начальная концентрация вещества A в обоих случаях была одинакова $C_{A0} = 0,1$ М. Результаты измерения показаны на рисунке. Найдите порядок реакции по веществу A , считая его целочисленным, константу скорости и энергию активации для этой реакции.



ЗАДАНИЕ 2.

11. Вычислите значение стерического фактора для бимолекулярной реакции

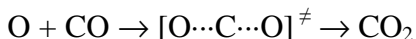


если предэкспоненциальный множитель зависит от температуры следующим образом:

$$\lg\left(\frac{k_0, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})}{T^{1/2}}\right) = 7.71,$$

а газокинетический радиус NOCl составляет 0.2 нм.

12. Вычислите константу скорости реакции



при 1000 К на основании следующих данных:

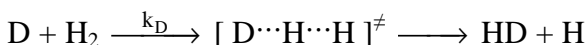
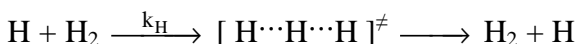
- 1) Активированный комплекс имеет линейное строение. Межъядерное расстояние в активированном комплексе r_{CO} составляет $1.2 \cdot 10^{-10}$ м, частота дважды вырожденных деформационных колебаний $\nu = 6 \cdot 10^{12}$ с⁻¹, вырождение основного электронного состояния $g_0 = 1$, симметричное колебание заморожено.
- 2) В молекуле CO межъядерное расстояние составляет $1.12 \cdot 10^{-10}$ м, вырождение основного электронного состояния $g_0 = 1$, колебательная степень свободы заморожена.
- 3) Для атома кислорода вырождение основного электронного состояния $g_0 = 5$.
- 4) Истинная энергия активации составляет 83.68 кДж/моль.
- 5) Трансмиссионный коэффициент равен 1.

13. В газовой фазе протекает простая бимолекулярная реакция



Активированный комплекс имеет линейное строение, а истинная энергия активации реакции равна нулю. Зная, что константа скорости реакции достигает минимума при температуре 500 °С, вычислите волновое число ν (см⁻¹) дважды вырожденных деформационных колебаний активированного комплекса. Остальные колебательные степени свободы активированного комплекса и N₂ можно считать замороженными.

14. Рассчитайте кинетический изотопный эффект при 300 К для реакций



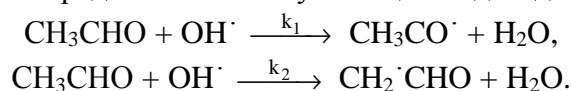
если известно, что в активированном комплексе частота деформационных колебаний в обоих случаях одинакова, а волновое число симметричных валентных колебаний $\nu_{\text{H}}^\ddagger = 2012$ и $\nu_{\text{D}}^\ddagger = 1732$ см⁻¹. Активированный комплекс имеет линейное строение с одинаковыми расстояниями R_{HH} и R_{DH} .

15. Используя вариационную теорию активированного комплекса, оцените расстояние между ионами в активированном комплексе $[\text{Cs}^+ \cdots \text{I}]^\ddagger$ при распаде молекулы CsI в газовой фазе. При расчете принять, что взаимодействие между ионами описывается кулоновским потенциалом, температура 2000 К.

Для справок: $N_{\text{A}} = 6.02 \cdot 10^{23}$, $k_{\text{b}} = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, $R = 8.31$ Дж/(моль·К), 1 атм = 101325 Па,

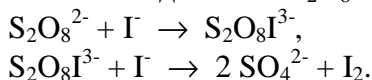
$$e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}, \quad \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \cdot 10^9 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{Кл}^2}.$$

16. Реакция гидроксильного радикала с молекулой ацетальдегида идет двумя путями:



Для изучения вклада этих реакций в суммарное уменьшение концентрации ацетальдегида использовали дейтерированный ацетальдегид CH_3CDO . Определить отношение констант скорости k_1/k_2 для немеченого ацетальдегида при 298 К, если скорость расходования CH_3CDO меньше скорости расходования CH_3CHO в 1,77 раза. Эффективная константа скорости реакции с немеченым ацетальдегидом $k_H = 16 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$. При расчете изотопного эффекта учесть только валентное колебание CH с частотой 3000 см^{-1} .

17. Взаимодействие $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ с Γ включает две стадии:



В эксперименте была получена зависимость константы скорости брутто-реакции от ионной силы раствора:

I, М	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$12,5 \cdot 10^{-3}$
k, $\text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	1.05	1.16	1.26	1.39

Какая из приведенных стадий реакции является лимитирующей?

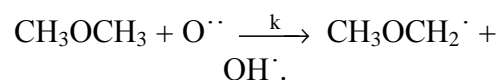
18. Для переходного комплекса реакции $\text{Cl}^{35} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cl}^{35}\text{H} + \text{H}$ известно следующее:

- 1) комплекс линейный, межъядерные расстояния $r_{\text{H} \dots \text{H}} = 0,99 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cl} \dots \text{H}} = 1,4 \text{ \AA}$ и имеет три частоты колебаний $\nu_1 = 460 \text{ см}^{-1}$ (дважды вырожденное), $\nu_2 = 2340 \text{ см}^{-1}$.
- 2) в молекуле водорода $r_{\text{H} \dots \text{H}} = 0,74 \text{ \AA}$, частота колебаний $\nu = 4396 \text{ см}^{-1}$.
- 3) трансмиссионный коэффициент $\chi = 1$.
- 4) Истинная энергия активации $23,5 \text{ кДж/моль}$.

Вырождение основного электронного состояния Cl^{35} равно 6. Рассчитайте константу скорости при 1500 К.

19. Атомарный кислород реагирует с диметилowym эфиром (ДМЭ) в элементарной стадии согласно уравнению:

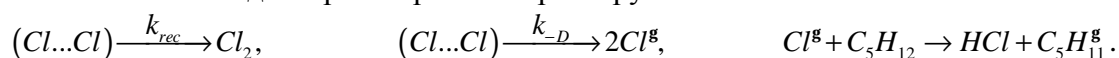
	ДМЭ	О	≠
I, $\text{кг} \cdot \text{м}^2$	$2,178 \times 10^{-47}$		$7,390 \times 10^{-47}$
	$8,307 \times 10^{-47}$		$20,00 \times 10^{-47}$
	$9,420 \times 10^{-47}$		$24,99 \times 10^{-47}$
σ	6		1
Z_{vib}	2.89		54.1
m, кг/моль	0,0461	0,016	0,0621
$ v^\ddagger $, см^{-1}			2600



В таблице приведены параметры реагентов и переходного состояния при 600 К.

Определите константу скорости реакции с учетом поправки на туннельный эффект. Истинная энергия активации составляет 23 кДж/моль .

20. Под действием кратковременного импульса света происходит фотолиз хлора, растворенного в смеси CCl_4 и пентана (0,15М). В дальнейшем атомы Cl рекомбинируют в клетке либо выходят в растворитель и реагируют с пентаном:



По окончании реакции $[\text{HCl}]_\infty / 2[\text{Cl}_2]_\infty = 0,5$. Найдите k_{rec} , если вязкость растворителя CCl_4 равна $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Радиус атома хлора составляет $0,12 \text{ нм}$, температура 298 К.

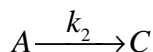
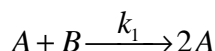
ЗАДАНИЕ 3.

21. Найдите скорость расходования этана при давлении 1 атм. и температуре 1000 К, если газовая смесь содержит в равных количествах этан, этилен и водород.

- | | | |
|--|----------------------------|---|
| 1. $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$ | $k_1 = 1.55 \cdot 10^{-3}$ | [с ⁻¹] |
| 2. $CH_3 + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + CH_4$ | $k_2 = 2.41 \cdot 10^7$ | [л моль ⁻¹ с ⁻¹] |
| 3. $C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$ | $k_3 = 4.15 \cdot 10^4$ | [с ⁻¹] |
| 4. $H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$ | $k_4 = 8.13 \cdot 10^8$ | [л моль ⁻¹ с ⁻¹] |
| 5. $H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5$ | $k_5 = 9.14 \cdot 10^9$ | [л моль ⁻¹ с ⁻¹] |
| 6. $2C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$ | $k_6 = 1.15 \cdot 10^{11}$ | [л моль ⁻¹ с ⁻¹] |

22. Из кинетических данных известно, что скорость экзотермической реакции $W \sim C^3 \exp(-170 \text{ кДж/моль}/RT)$, где C – концентрация реагентов. Известно также, что при 700°C тепловой взрыв наступает при давлении 850 тор. При каком давлении наступит взрыв при 850°C.

23. Для автокаталитической реакции



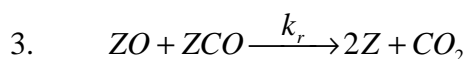
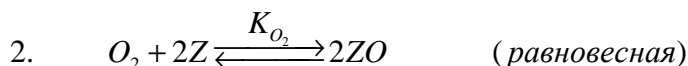
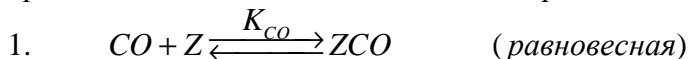
найдите концентрации реагирующих веществ в момент, когда концентрация вещества A достигает максимума. В начальный момент времени вещество B было в большом избытке, а продукт C отсутствовал.

24. Гидролиз ацетилхолина ферментом холинэстеразой осуществляется по механизму:



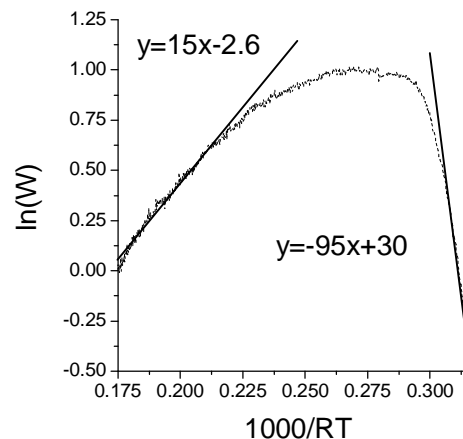
При $[S] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ М}$, $[E]_0 = 10^{-7} \text{ М}$ скорость реакции составляла $1,4 \times 10^{-2} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$. Спектральными методами установлено, что в этих условиях 20 % фермента находится в форме комплекса с ацетилхолином. Определить величину k_2 и константу Михаэлиса K_M .

25. Кинетические закономерности окисления CO молекулярным кислородом на родии могут быть приближенно описаны схемой Лэнгмюра-Хиншельвуда:



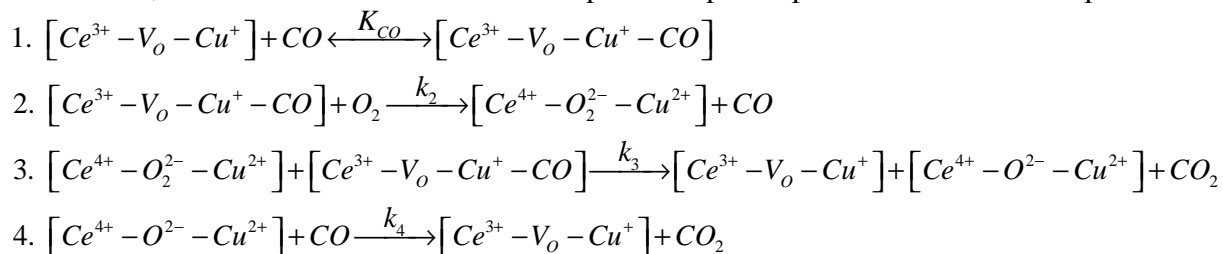
при следующих дополнительных условиях:

- а) $\sqrt{K_{O_2} P_{O_2}} \ll 1$, причем K_{O_2} не зависит от температуры;
- б) при $T < 450 \text{ К}$ степень заполнения поверхности по CO близка к 1.
- в) $\theta_{CO} \ll 1$ в диапазоне температур $550 \text{ К} < T < 700 \text{ К}$.



Используя приведенный аррениусовский график зависимости скорости окисления CO от температуры, оцените теплоту адсорбции CO и энергию активации стадии 3. Концентрации реагентов в газовой фазе поддерживают постоянными.

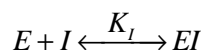
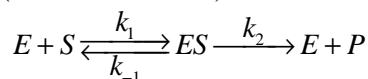
26. Каталитическое окисление CO молекулярным кислородом на катализаторе CuO/CeO₂ протекает на границе контакта фаз катализатора. Исходя из предполагаемого механизма окисления, найдите зависимость стационарной скорости реакции от давлений реагентов.



Квадратными скобками обозначены различные состояния активного центра поверхности, V_o - кислородная вакансия. При решении принять, что $\theta(Ce^{3+} - V_o - Cu^+) + \theta(Ce^{3+} - V_o - Cu^+ - CO) \approx 1$.

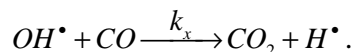
27. Диссоциативная адсорбция молекулярного водорода на грани Cu (111) протекает через образование переходного комплекса со следующими параметрами: расстояние между атомами Н-Н равно 1 \AA ; сохраняются две поступательные и одна вращательная степени свободы в плоскости, параллельной поверхности; истинная энергия активации 50 кДж/моль. Найдите скорость адсорбции H₂ (молекул/с) на 1 м^2 поверхности при $P_{H_2} = 1 \text{ Па}$ и $T = 300 \text{ К}$. Расстояние Н-Н в молекуле водорода $0,74 \text{ \AA}$.

28. Ферментативная реакция ($K_M = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) подавляется конкурентным ингибитором ($K_I = 3.2 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1}$):



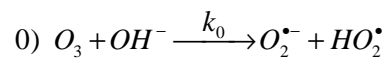
Концентрация субстрата равна $3.6 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Какая концентрация ингибитора понадобится для уменьшения скорости реакции на 65%?

29. Оцените, во сколько раз изменятся нижний (P_1) и верхний (P_2) пределы самовоспламенения стехиометрической смеси H₂ и O₂ после добавления CO. Объемная доля CO в смеси 25 об.%. В ходе цепного процесса CO окисляется по реакции:

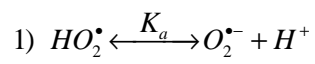


Гибель радикалов на стенке осуществляется в кинетической области.

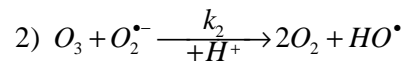
30. Разложение озона в воде протекает по неразветвленному цепному механизму. Считая цепи длинными, найдите скорость реакции, если $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $pH = 4$.



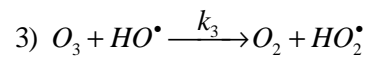
$$k_0 = 70 M^{-1}c^{-1}$$



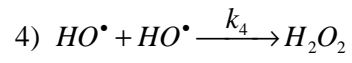
$$K_a = 1.6 \cdot 10^{-5} M^{-1}$$



$$k_2 = 1.6 \cdot 10^9 M^{-1}c^{-1}$$



$$k_3 = 1.1 \cdot 10^8 M^{-1}c^{-1}$$



$$k_4 = 5 \cdot 10^9 M^{-1}c^{-1}$$

РЕШЕНИЯ