

### Задание 1.

Начальная скорость разложения озона и превращение в молекулярный кислород была измерена в различных условиях. Определялось изменение давления.



При 90 °С в присутствии следовых количеств  $\text{O}_3$  по сравнению с  $\text{O}_2$  (постоянное количество) были получены следующие данные:

$p(\text{O}_3)$ , мм рт. ст.	$\Delta P/\Delta t$ , мм рт. ст. сек <sup>-1</sup>
7.9	$1.21 \cdot 10^{-3}$
17.7	$5.8 \cdot 10^{-3}$

А. Давление меняется со скоростью  $1.21 \cdot 10^{-3}$  (мм рт. ст.) сек<sup>-1</sup> при 90 °С. Какова скорость расщепления  $\text{O}_3$  в моль л<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>?

Б. Каков порядок реакции по  $\text{O}_3$ ?

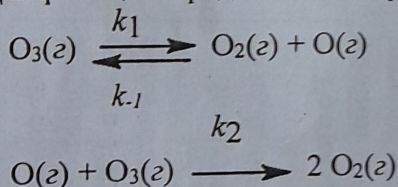
При других условиях, когда начальное давление  $\text{O}_3$  поддерживалось постоянным, начальные скорости были измерены как функция, зависящая от давления  $\text{O}_2$  при 90 °С и 100 °С:

$p(\text{O}_2)$ , мм рт. ст.	$\Delta P/\Delta t$ , мм рт. ст. сек <sup>-1</sup> , при 90 °С	$\Delta P/\Delta t$ , мм рт. ст. сек <sup>-1</sup> , при 100 °С
200	$3.30 \cdot 10^{-3}$	$7.4 \cdot 10^{-3}$
400	$1.45 \cdot 10^{-3}$	$3.64 \cdot 10^{-3}$

В. Каков порядок по  $\text{O}_2$ ?

Г. Какова энергия активации реакции?

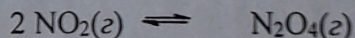
Д. Для реакции предложен следующий механизм:



Используя квазистационарное приближение, выведите уравнение для скорости реакции по предложенному механизму. При каких условиях оно будет соответствовать данным эксперимента?

### Задание 2.

Рассмотрите димеризацию диоксида азота:



Термодинамические данные газообразных частиц при 298 К кроме теплоты испарения (она для жидких веществ) приведены ниже:

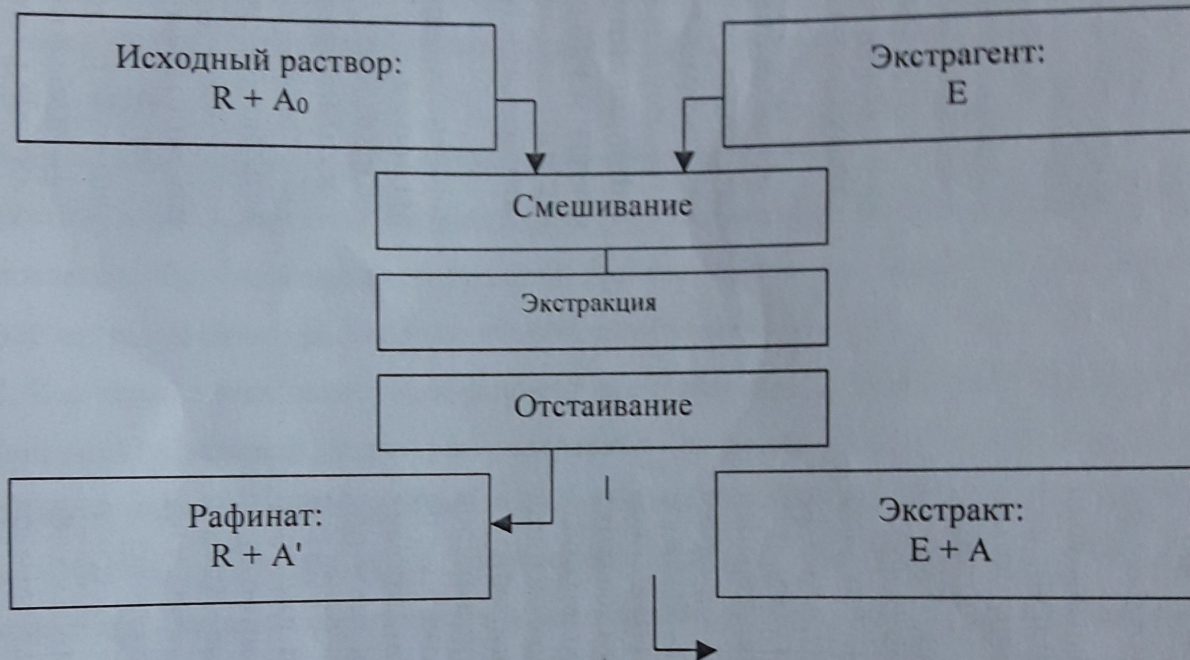
	$\text{NO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_4$
$\Delta H_f^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>	33.2	11.1
$S^\circ$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	240.1	304.4
$C_p$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	37.2	79.2
$\Delta H_{\text{vap}}^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>	27.7	38.1



- А. Рассчитайте  $\Delta H_p^\circ$ ,  $\Delta S_p^\circ$  и  $\Delta G_p^\circ$  димеризации  $\text{NO}_2(g)$  при 298 К.  
 Б. Рассчитайте  $K_p$  для димеризации  $\text{NO}_2(g)$  при 298 К.  
 В. Будет ли  $K_p$  при 308 К больше, меньше или равна  $K_p$  при 298 К? Обоснуйте свой ответ.  
 Г. Будет ли  $\Delta H_p^\circ$  в жидкой фазе больше, меньше или равна  $\Delta H_p^\circ$  в газовой фазе? Обоснуйте свой ответ.

### Задание 3.

Жидкостная экстракция широко используется в лабораторной практике и в химической промышленности для выделения и очистки соединений. Сущность проведения экстракции целевого компонента А из его раствора в растворителе R чистым экстрагентом Е может быть представлена схемой:



В том случае, когда процесс экстракции ведется в течение промежутка времени, достаточного для достижения состояния равновесия, концентрации экстрагируемого компонента в экстракте и рафинате – связанные величины. Их отношение – коэффициент распределения  $\alpha = C(A)/C(A')$  зависит от многих факторов. При постоянной температуре и при относительно небольших концентрациях А коэффициент  $\alpha$  можно считать постоянным.

Приготовили 1 л раствора 1,74 г ацетона в толуоле. Пробу полученного раствора объемом 300 мл встряхивали (перемешивали) длительное время с 300 мл воды. После прекращения встряхивания и полного расслаивания концентрация ацетона в верхнем слое составила 0,01 моль/л.



1. Рассчитайте коэффициент распределения ацетона в условиях проведения эксперимента, считая воду и толуол взаимно нерастворимыми жидкостями и пренебрегая изменением объемов растворов при изменении концентрации растворенного вещества. Определите степень извлечения ацетона из толуола водой при такой однократной экстракции.
2. В каком соотношении необходимо разделить 300 мл экстрагента (воды) при проведении двукратной последовательной экстракции ацетона из 300 мл его раствора в толуоле, чтобы степень извлечения была максимальной? Ответ подтвердите расчетами. Вычислите концентрацию ацетона в полученном рафинате и наблюдаемую степень извлечения.
3. Экстраполируйте данные на многократную последовательную экстракцию и запишите общее правило, в каком соотношении необходимо проводить деление объема экстрагента на отдельные пробы для достижения максимальной степени извлечения.
4. Рассчитайте степень извлечения, концентрацию ацетона в рафинате и концентрацию ацетона в объединенном экстракте (растворе полученном смешиванием экстрактов на последовательных стадиях экстракции) при трехкратной последовательной экстракции 300 мл толуольного раствора водой общим объемом 300 мл.
5. Как отмечалось выше, коэффициент распределения  $\alpha$  можно считать постоянным при низких концентрациях распределяемого вещества. Дайте объяснение, почему в области высоких концентраций  $\alpha$  не является постоянным. Попробуйте графически изобразить зависимость  $\alpha$  описанного процесса экстракции от равновесной концентрации ацетона в толуоле и зависимость равновесной концентрации ацетона в водном растворе от его равновесной концентрации в толуоле.
6. Коэффициент распределения изомаляной кислоты в среде вода – толуол при аналогичных концентрациях имеет близкое значение к  $\alpha$  для ацетона. Однако графики зависимости  $\alpha$  и равновесной концентрации кислоты в водном растворе от равновесной концентрации кислоты в толуоле принципиально отличаются от графиков аналогичных зависимостей для ацетона. Изобразите эти графики и дайте объяснение наблюдаемых отличий.
7. Как Вы думаете, коэффициент распределения для бензойной кислоты будет больше или меньше  $\alpha$  для изомаляной кислоты? Ответ обоснуйте.

#### Задание 4.

В какую сторону сдвигается равновесие  $D \rightleftharpoons 2M$  при охлаждении раствора? Нарисуйте (качественно) на одном графике три кинетические кривые изменения



оптического поглощения димера ( $D_{дл}$ ) со временем при температурах опыта (после охлаждения смеси) 10, 20 и 30°C.

Для определения энтальпии процесса диссоциации  $D \rightarrow 2M$  измеряли оптическое поглощение димера (после наступления равновесия) при разных температурах. Для  $[M]_0 = 0,005$  моль/л были получены следующие результаты:

$t, ^\circ\text{C}$	20,0	30,0	39,0	48,0	60,0
$D_{дл}$	1,83	0,95	0,53	0,33	0,17

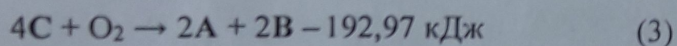
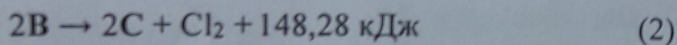
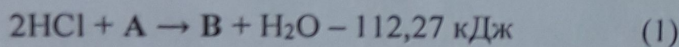
Константа равновесия связана с энтальпией процесса диссоциации  $\Delta H$  уравнением

$K = K_0 e^{-\Delta H/RT}$ , где  $K_0$  – константа, не зависящая от температуры,  $R = 8,31$  Дж/(моль К) – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура. Это же уравнение можно записать в виде

$$\ln K = \ln K_0 - \Delta H/RT.$$

#### Задание 5.

Некоторый каталитический процесс при 625°C может быть описан тремя уравнениями реакций (с коэффициентами):



A, B, C – бинарные вещества, C содержит 64,19 масс. % металла.

1. Напишите полное уравнение реакции, катализируемой соединениями металла.
2. Определите состав соединений A – C. Ответ подтвердите расчетом.
3. Выразите  $\Delta_r H$  катализируемой реакции (п 1) через теплоты отдельных стадий.
4. Какие способы получения целевого продукта катализируемой реакции используются в промышленном масштабе и в лаборатории (приведите по одному примеру).
5. Стехиометрическую смесь исходных веществ для проведения реакции ввели в реактор при  $p = 1$  атм и  $T = 625^\circ\text{C}$ , выход продукта составил 2/3. Найдите константу равновесия ( $K_p$ ) катализируемой реакции в условиях эксперимента.
6. Рассчитайте величину  $\Delta_r S$  рассматриваемой реакции, протекающей в газовой фазе при  $p = 1$  атм. и 625°C. Для расчета используйте величину  $\Delta_r H$ , рассчитанную Вами в п 3,  $K_p$  из п 5 и уравнение:  
 $-RT * \ln(K_p) = \Delta_r H - T * \Delta_r S.$



## Задание 6.

Процесс получения черно-белого фотографического изображения включает четыре стадии: экспонирование (фотолиз  $\text{AgBr}$  под действием света), проявление (обработка щелочным раствором  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ), закрепление (обработка раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) и промывка водой.

При фотолизе в микрокристаллах (МК) образуются центры чувствительности (ЦЧ), являющиеся кластерами  $\text{Ag}_4$ . Они увеличивают скорость проявления (восстановление всего МК до  $\text{Ag}$ ). Чувствительность фотослоя характеризуется пороговой чувствительностью  $S_{D_0+0.1}$ . Она обратна энергии, необходимой для того, чтобы после проявления образовалось изображение с оптической плотностью ( $D$ ) экспонированных участков на 0,10 единиц  $D$  выше, чем на неэкспонированных ( $D_0$ ). Предположим, что кубические МК с длиной ребра  $4.2 \cdot 10^{-5}$  см расположены в один слой. Содержание серебра в фотослое  $2.8 \text{ г/м}^2$ . Экспонирование осуществляется светом  $\lambda = 550 \text{ нм}$  мощностью  $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ , который полностью поглощается МК. Кроющая способность серебра  $m/s = 5.0 \text{ г/м}^2$  ( $m$  – масса  $\text{Ag}$ , создающая изображение с  $D = 1.0$  на площади  $s$ ).

1. Напишите ионные уравнения реакций, протекающих при экспонировании, проявлении и закреплении.
  2. Используя значения  $\Delta G^0$ , кДж/моль для  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  (–222),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  (–91),  $\text{AgBr}$  (–97),  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (–514),  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$  (–486),  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  (–1027),  $\text{OH}^-$  (–157),  $\text{Br}^-$  (–104),  $\text{H}_2\text{O}$  (–237), установите: а) комплекс, преимущественно образующийся при закреплении; б) минимальное значение рН при проявлении, считая все активности, кроме активности  $\text{OH}^-$  стандартными ( $F = 96500$ ). Подтвердите ваши выводы расчетом.
  3. Вычислите число МК  $\text{AgBr}$ , содержащихся на  $1 \text{ см}^2$  фотослоя ( $\rho(\text{AgBr}) = 6.47 \text{ г/см}^3$ ).
  4. Оцените время экспонирования, необходимое для получения изображения с  $D = 0.50$ . Считайте, что квантовый выход равен 1, а неэкспонированные МК не проявляются ( $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ ).
- Оцените  $S_{D_0+0.1}$  фотослоя.

## Задание 7.

В 1957 г. была изучена кинетика реакции 1:  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5 + {}^{13}\text{CO} \rightarrow \text{A}$ , которая оказалась модельной для целого класса реакций, впоследствии названных реакциями внедрения или миграции лиганда. Реакция 1 имеет первый порядок по реагентам, в молекуле  $\text{A}$   ${}^{13}\text{CO}$  связан с  $\text{Mn}$ . В ИК-спектрах соединений, содержащих  $\text{CO}$  группы, наблюдаются валентные симметричные колебания  $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{см}^{-1}$ :  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  (1895; 1863);  $\text{A}$  (1885; 1860;



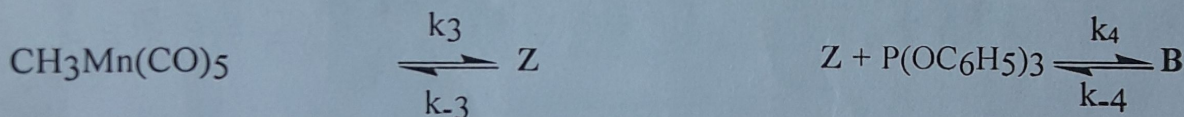
1720);  $Mn_2(CO)_{10}$  (1980; 2020);  $(CH_3)_2CO$  (1722). Вместо  $^{13}CO$  можно использовать другие нуклеофильные реагенты (L), например амины, фосфины, фосфиты и т.д.

Реакция 2:  $CH_3Mn(CO)_5 + (C_6H_5O)_3P \rightarrow B$  изучена в тетрагидрофуране, в избытке фосфита:

C(L), моль/л	0.0250	0.0500	0.100	0.125	0.500	0.750	1.00
$k_{exp} \cdot 10^4, c^{-1}$	4.12	5.85	7.41	7.83	9.41	9.66	9.75

ИК-спектры интермедиатов реакций 1 и 2 одинаковы, а спектры соединений А и В очень схожи в области  $\nu(CO)$ .

1. Расшифруйте вещества. Изобразите структурные формулы А, В,  $Mn_2(CO)_{10}$  и интермедиатов реакций 1 и 2, которые содержат трехчленный цикл.
2. Предложите двухстадийный механизм реакции 1 ( $k_1$ ;  $k_{-1}$ ;  $k_2$ ). Выведите кинетическое уравнение, считая концентрацию интермедиатов стационарной.
3. Методом стационарных концентраций выведите выражение скорости  $dC(B) / dt$  если механизм реакции 2:



4. Считая, что реакция 2 идет практически до конца, упростите выражение скорости и приведите уравнение для  $k_{exp}$ . Преобразовав полученное выражение, укажите координаты, в которых экспериментальная зависимость  $k = f(C)$  будет линейной.

5. Вычислите значения  $k_3$  и  $k_{-3}/k_4$ , используя данные из первой и последней колонок таблицы.

6. Оцените значение  $k_3$  для других нуклеофильных реагентов L, если  $k_{-3}/k_4$  равно  $3.0 \cdot 10^{-3}$  для циклогексиламина и  $5.1 \cdot 10^{-3}$  для трифенилфосфина.