

## Химическая кинетика

### Основные формулы

1) Определение скорости:  $r = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$

2) Закон действующих масс:  $r = k \cdot [A_1]^{x_1} \cdot \dots \cdot [A_n]^{x_n}$

Решение кинетических уравнений для реакций целого порядка:

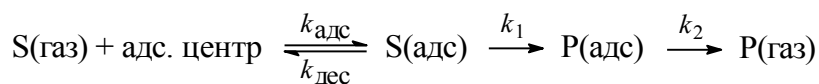
| Порядок по реагенту | Кинетическое уравнение | Кинетическая кривая                                                             | Период полураспада                                   |
|---------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 0                   | $r = k$                | $kt = [A]_0 - [A]$                                                              | $\tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$                      |
| 1                   | $r = k[A]$             | $kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]}$                                                    | $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$                       |
| 2                   | $r = k[A]^2$           | $kt = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}$                                          | $\tau_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$                      |
| $n$                 | $r = k[A]^n$           | $kt = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right)$ | $\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)[A]_0^{n-1}}$ |

4) Правило Вант-Гоффа:  $\frac{r(T_2)}{r(T_1)} = \gamma^{\frac{(T_2 - T_1)}{10}}$

5) Уравнение Аррениуса:  $k(T) = A \exp \left[ -\frac{E_a}{RT} \right], \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

6)  $E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}, \quad E_{\text{оп}} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$

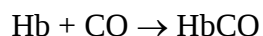
7) Гетерогенная реакция на твердой поверхности:



$$r_{\text{гет}} = k_1 \theta_S = k_1 \frac{K_{L,S} p_S}{1 + K_{L,S} p_S}, \quad K_{L,S} = \frac{k_{\text{адс}}}{k_{\text{дес}}}$$

**(МХО-1977, Братислава)**

Токсичность угарного газа обусловлена тем, что он образует с гемоглобином крови (Hb) устойчивый комплекс – карбоксигемоглобин (HbCO):



Химическая связь в HbCO в 200 раз прочнее, чем в оксигемоглобине HbO<sub>2</sub>. По этой причине связанный гемоглобин не участвует в переносе кислорода. Недостаток кислорода ощущается, начиная с 50 ppm CO в воздухе, что соответствует 10 % карбоксигемоглобина в крови.

Кислород воздуха растворяется в крови в легких, его концентрация при обычных условиях составляет  $1.6 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. Эта концентрация поддерживается постоянной за счет дыхания. Концентрация гемоглобина в крови капилляров легких также постоянна и равна  $8 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>.

1. Рассчитайте скорость образования оксигемоглобина в крови, если константа скорости равна  $k = 2.1 \cdot 10^6$  дм<sup>3</sup>/(моль·с) при температуре тела (37 °C). ( $2.7 \cdot 10^{-5}$  моль/(дм<sup>3</sup>·с))

2. При отравлении угарным газом необходима повышенная скорость образования оксигемоглобина –  $1.1 \cdot 10^{-4}$  моль/(дм<sup>3</sup>·с).

а) Рассчитайте необходимую для этого концентрацию кислорода в крови, считая, что концентрация гемоглобина не меняется. ( $6.5 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>)

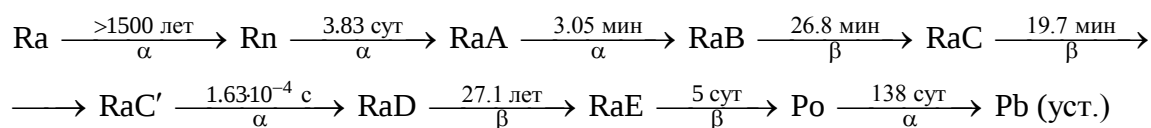
б) Предложите, как практически достичь такой концентрации, считая, что она пропорциональна давлению кислорода?

**Определение числа Авогадро по радиоактивному распаду (короткий вариант)**

В 1908 Э.Резерфорд вместе с Г.Гейгером изучал скорость ( $x$ ) испускания  $\alpha$ -частиц радием (в природе этот элемент представлен единственным нуклидом  $^{226}\text{Ra}$ ) и обнаружил, что 1.00 г радия испускает  $x = 3.42 \cdot 10^{10}$   $\alpha$ -частиц в секунду.

В 1911 Резерфорд и Болтвуд измерили скорость образования гелия из радия. Этот эксперимент позволил получить наиболее точное на тот момент значение для числа Авогадро. Для этого образец соли радия, очищенной от продуктов распада и содержащей  $m = 192$  мг Ra, поместили в прибор и измерили объем образовавшегося гелия.

Через  $t = 83.0$  суток эксперимента было собрано  $V_{\text{He}} = 6.58$  мм<sup>3</sup> в пересчете на 0 °С и 1 атм. Кинетическая схема распада Ra имеет вид (над стрелкой указан период полураспада, под стрелкой – его тип):



(RaA – RaE – промежуточные продукты распада радона).

Используя эти экспериментальные данные, определите число Авогадро с максимальной возможной точностью.

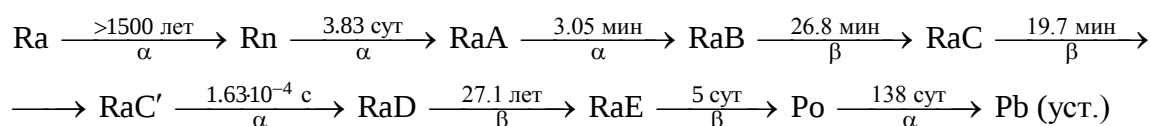
# Определение числа Авогадро по радиоактивному распаду

Автор – И.Леенсон

В 1908 Э.Резерфорд вместе с Г.Гейгером изучал скорость ( $\chi$ ) испускания  $\alpha$ -частиц радием (в природе этот элемент представлен единственным нуклидом  $^{226}\text{Ra}$ ) и обнаружил, что 1.00 г радия испускает  $\chi = 3.42 \cdot 10^{10}$   $\alpha$ -частиц в секунду.

В 1911 Резерфорд и Болтвуд измерили скорость образования гелия из радия. Этот эксперимент позволил получить наиболее точное на тот момент значение для числа Авогадро. Для этого образец соли радия, очищенной от продуктов распада и содержащей  $m = 192$  мг Ra, поместили в прибор и измерили объем образовавшегося гелия.

Через  $t = 83.0$  суток эксперимента было собрано  $V_{\text{He}} = 6.58$  мм<sup>3</sup> в пересчете на 0 °С и 1 атм. Кинетическая схема распада Ra имеет вид (над стрелкой указан период полураспада, под стрелкой – его тип):

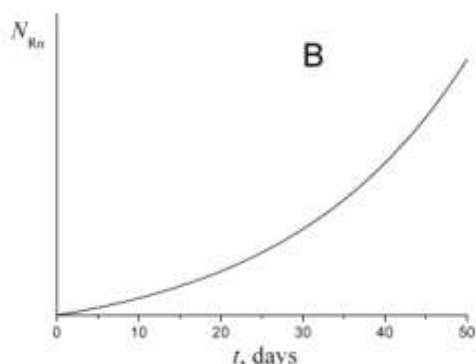
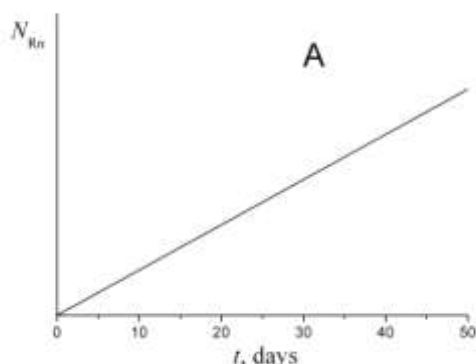


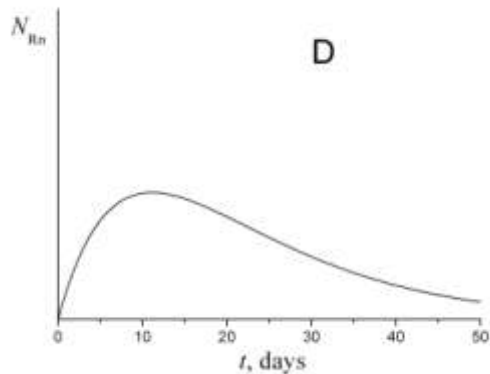
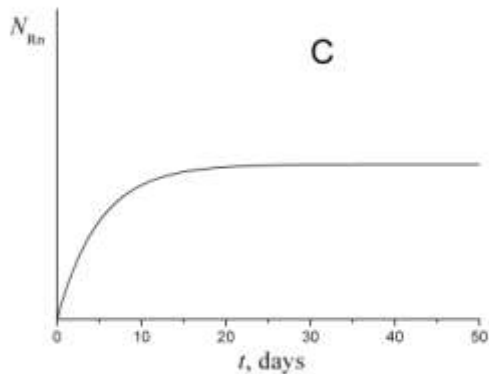
(RaA – RaE – промежуточные продукты распада радона).

1. Запишите уравнения первых шести реакций распада, используя современные обозначения для элементов.
2. В первом приближении периоды полураспада всех промежуточных продуктов, кроме RaD и Po, можно считать пренебрежимо малыми по сравнению с продолжительностью эксперимента  $t$ . Используя это приближение, рассчитайте:
  - а) Сколько атомов гелия образуется из каждого распавшегося атома радия за 83 суток? (4)
  - б) Сколько всего атомов гелия образовалось за время эксперимента? ( $1.88 \cdot 10^{17}$ )
3. Используя полученные данные, рассчитайте приближенное значение числа Авогадро. ( $6.41 \cdot 10^{23}$ )

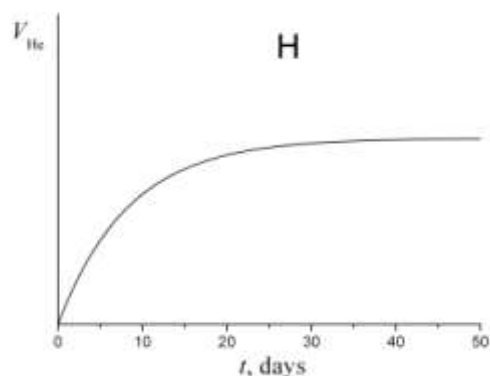
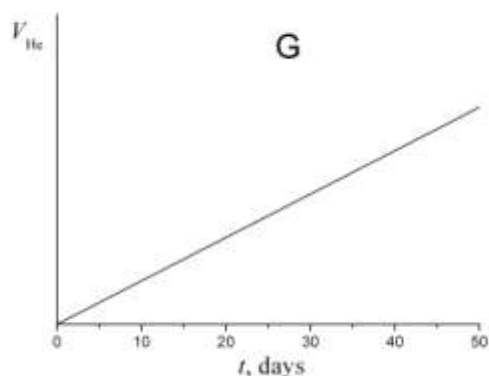
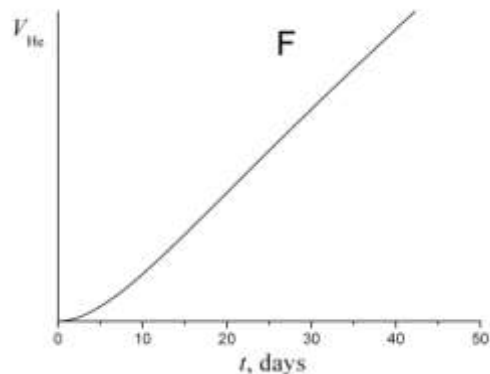
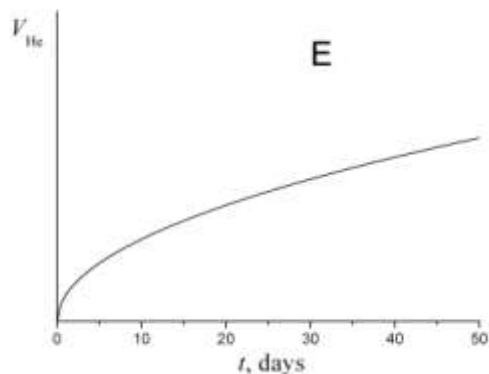
При более точном определении числа Авогадро необходимо учесть период полураспада радона  $T_{1/2}(\text{Rn}) = 3.83$  сут, так как он сопоставим с временем эксперимента  $t$ , поэтому не все атомы радона распадаются к концу эксперимента.

4. Какой из приведенных ниже графиков правильно описывает зависимость атомов радона  $N_{\text{Rn}}$  от времени в течение эксперимента? (С)

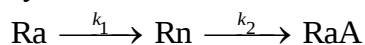




5. Какой из приведенных ниже графиков правильно описывает зависимость объема гелия  $V_{\text{He}}$  от времени в течение эксперимента? (F)



6. а) Используя сокращенную схему



и график, выбранный вами в вопросе 4, запишите соотношение между числом атомов радона в конце эксперимента  $N'_{\text{Rn}}$  и числом атомов радия  $N_{\text{Ra}}$ . ( $N'_{\text{Rn}} = k_1 N_{\text{Ra}} / k_2$ )

б) Найдите  $N'_{\text{Rn}}$ , используя значение скорости распада радия  $\lambda = 3.42 \cdot 10^{10}$   $\alpha$ -частиц на грамм в секунду ( $3.13 \cdot 10^{15}$ ).

7. Сколько атомов гелия могло бы образоваться из всех атомов радона, оставшихся к концу эксперимента,  $N'_{\text{Rn}}$ , если бы эти атомы распались до  $\text{RaD}$ ? ( $9.40 \cdot 10^{15}$ )

8. Учитывая, что не все атомы радона распались к концу эксперимента, рассчитайте более точное значение: а) числа атомов гелия, образовавшихся за время эксперимента; ( $1.79 \cdot 10^{17}$ )  
б) числа Авогадро ( $6.08 \cdot 10^{23}$ ).

### МХО-1983 (Румыния)

При изучении кинетики гидролиза некоторых хлорпроизводных были получены следующие результаты.

а) Определенный объем раствора средней калиевой соли хлорантарной кислоты смешали с равным объемом щелочи. Начальная концентрация каждого раствора 0.2 моль/л. За ходом реакции гидролиза, протекающей при 25 °С, следили по зависимости концентрации щелочи от времени. Результаты измерений:

|                     |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t$ , мин           | 10    | 20    | 30    | 45    | 60    | 80    | 100   |
| $c(\text{KOH})$ , М | 0.085 | 0.074 | 0.065 | 0.056 | 0.049 | 0.042 | 0.036 |

Эксперимент с этими же растворами повторили при 35 °С. Концентрация щелочи уменьшилась в 2 раза через 21 минуту.

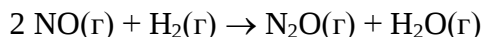
б) При гидролизе 3-хлор-3-метилгексана гидроксидом калия концентрация щелочи уменьшается вдвое через 32 мин при 25 °С и 11 мин при 35 °С. Эти времена не зависят от начальной концентрации.

в) При щелочном гидролизе 3-хлор-2,4-диметил-3-изопропилпентана механизм реакции – такой же, как в п. (б), однако скорость реакции в 100 раз выше при тех же условиях.

1. Определите порядок реакции в пп. (а), (б), (в). (2, 1, 1)
2. Рассчитайте константу скорости реакции (а) при 25 °С. ( $0.176 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ )
3. Найдите энергии активации для реакций (а) и (б). ( $76 \text{ кДж/моль}$ ,  $81.5 \text{ кДж/моль}$ )
4. Если в реакцию гидролиза (а) вступает соль L-хлорантарной кислоты (лево-вращающий энантиомер), то каков будет тип оптического вращения образующейся соли яблочной кислоты?
5. Если в реакцию (б) вступает лево-вращающий энантиомер, каков будет тип оптического вращения образующегося 3-метилгексанола-3?
6. Почему скорость реакции (в) намного выше, чем реакции (б)?

## Кинетика окисления оксида азота (МХО-2011, Турция)

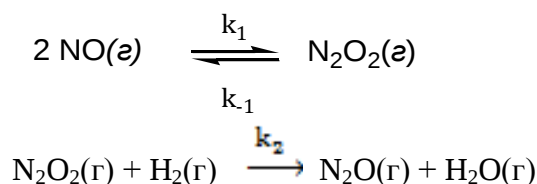
Оксиды азота NO и NO<sub>2</sub> загрязняют атмосферу. Оксид азота (II) образуется во время грозы и при работе двигателей внутреннего сгорания. При высокой температуре NO реагирует с H<sub>2</sub> с образованием оксида азота N<sub>2</sub>O:



Для изучения кинетики данной реакции были проведены измерения начальной скорости образования N<sub>2</sub>O при 820 °С и различных начальных парциальных давлениях реагентов. Результаты приведены в таблице.

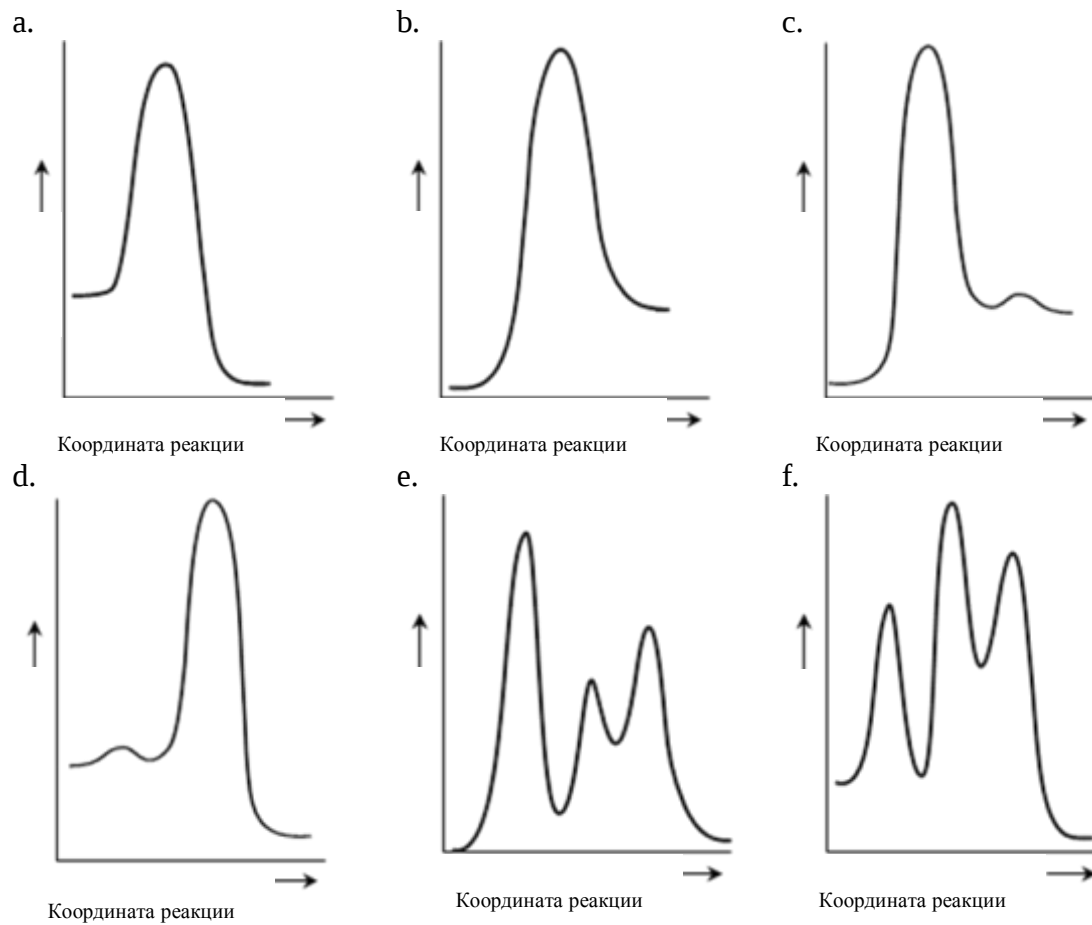
| № | Начальное давление, Торр |                  | Начальная скорость образования N <sub>2</sub> O, Торр·с <sup>-1</sup> |
|---|--------------------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------|
|   | $P_{\text{NO}}$          | $P_{\text{H}_2}$ |                                                                       |
| 1 | 120.0                    | 60.0             | $8.66 \cdot 10^{-2}$                                                  |
| 2 | 60.0                     | 60.0             | $2.17 \cdot 10^{-2}$                                                  |
| 3 | 60.0                     | 180.0            | $6.62 \cdot 10^{-2}$                                                  |

1. Определите порядки реакции по обоим реагентам и запишите кинетическое уравнение. Рассчитайте константу скорости. (2 – по NO, 1 – по H<sub>2</sub>,  $k = 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ Торр}^{-2} \text{ с}^{-1}$ )
2. Рассчитайте начальную скорость расходования NO по приведенному выше уравнению при начальном давлении NO  $2.00 \cdot 10^2$  Торр, начальном давлении H<sub>2</sub>  $1.00 \cdot 10^2$  Торр и температуре 820 °С. (0.80 Торр/с)
3. Рассчитайте время, за которое парциальное давление H<sub>2</sub> уменьшится в 2 раза при начальном давлении NO  $8.00 \cdot 10^2$  Торр, начальном давлении H<sub>2</sub> 1.00 Торр и температуре 820 °С. (10.8 с)
4. Для данной реакции предложен механизм:



Используя квазистационарное приближение, выведите кинетическое уравнение для скорости образования N<sub>2</sub>O в соответствии с предложенным механизмом. При каких условиях полученное Вами кинетическое уравнение согласуется с экспериментальным уравнением из пункта 1? Выразите экспериментальную константу скорости реакции  $k$  через  $k_1$ ,  $k_{-1}$  и  $k_2$ .

5. Выберите энергетическую диаграмму для данной реакции, которая согласуется и с предложенным механизмом, и с экспериментальными данными.



(d)