

Химическая кинетика. Зависимость скорости от температуры. Сложные реакции

Основные формулы

Обратимые реакции первого порядка $A \rightleftharpoons B$:

$$(k_1 + k_{-1})t = \ln \frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A] - [A]_\infty}$$

Параллельные реакции первого порядка: $A \rightarrow B, A \rightarrow D$

$$[A] = [A]_0 \exp[-(k_1 + k_2)t], \quad \frac{[B]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}$$

Последовательные реакции первого порядка: $A \rightarrow B \rightarrow D$

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1t) - \exp(-k_2t)], \quad t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}$$

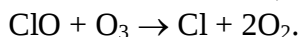
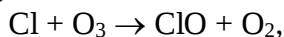
Вековое равновесие: $\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1}$

Уровень 1

1. Константа скорости некоторой реакции, протекающей в межзвёздной среде (температура 40 К), в 100 млрд раз выше, чем в межгалактическом пространстве (10 К). Найдите энергию активации этой реакции. *Ответ.* 2.8 кДж/моль.

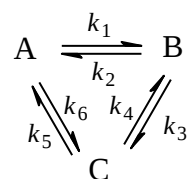
2. При увеличении температуры в 1.5 раза константа скорости увеличилась в b раз. Во сколько раз увеличится константа скорости при дальнейшем повышении температуры еще в 1.5 раза? *Ответ.* $b^{2/3}$.

3. В присутствии атомарного хлора разложение озона $2O_{3(r)} \rightarrow 3O_{2(r)}$ протекает по двухстадийному механизму:



Медленной является первая стадия. Определите, какое кинетическое уравнение описывает скорость суммарной реакции r . *Ответ.* $k[Cl][O_3]$.

4. Имеется следующее кинетическое равновесие:

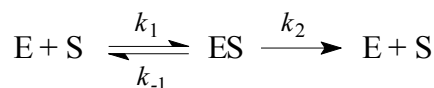


Как связаны между собой константы $k_1 - k_6$?

Уровень 2

5. Реакция первого порядка при температуре 25 °С завершается на 30% за 30 мин. При какой температуре реакция завершится на 60% за 40 мин, если энергия активации равна 30 кДж/моль? *Ответ.* 42 °С.

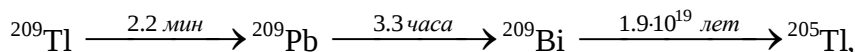
6. Константа Михаэлиса ферментативной реакции, протекающей по механизму:



не зависит от температуры в интервале 0 – 40 °С. При нагревании от 20 до 30 °С максимальная скорость реакции увеличилась в 1.3 раза. Найдите энергии активации отдельных стадий.

Уровень 2

7. Таллий-209 претерпевает радиоактивный распад в соответствии со следующей схемой:



где над стрелками указаны периоды полураспада соответствующих изотопов. В начальный момент времени имеется 1.0 мг чистого таллия-209. Сколько свинца-209 (в мг) будет через два часа? *Ответ.* 0.66 мг.

8. В смеси энантиомеров R и S происходит обратимая реакция рацемизации: $R \rightleftharpoons S$. В начале реакции в смеси было 82% R, а через 1 ч – 77% R. Рассчитайте константы скорости прямой и обратной реакций. Через какое время в смеси останется 51% R? *Ответ.* $k_1 = k_{-1} = 0.085 \text{ ч}^{-1}$. Через 20.4 ч.

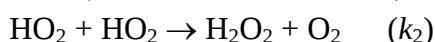
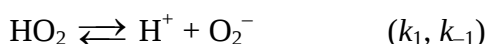
9. Вещество A способно вступать в две реакции



каждая из которых имеет второй порядок. Известно, что при 20°C 63% реагента превращается в B и 37% – в C. При 40°C в вещество B превращается 56% реагента, а в вещество C – 44%. Сколько процентов вещества A превратится в B при 60°C? *Ответ.* 49.5%.

10. При низких температурах скорость реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{NO}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{NO}_{(\text{г})}$ описывается кинетическим уравнением: $r = k [\text{NO}_2]^2$. Предложите возможный механизм для этой реакции.

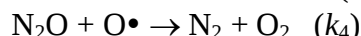
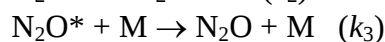
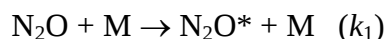
11. Разложение радикала HO_2 в водном растворе описывается кинетической схемой:



Используя квазиравновесное приближение, выведите кинетическое уравнение для скорости разложения HO_2 , определите порядок реакции по HO_2 и найдите эффективную константу скорости.

$$\text{Ответ. } r = \left(2k_2 + \frac{k_3 k_1}{k_{-1} [\text{H}^+]} \right) [\text{HO}_2]^2, \text{ второй порядок по } \text{HO}_2.$$

12. Химическая реакция $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2\text{O}_2$ протекает по следующему механизму (M — инертная частица):



Считая концентрации N_2O^* и $\text{O} \cdot$ стационарными, найдите выражение для скорости распада N_2O .

13. (МХО, 2009, Великобритания, подг. комплект) Возможный ионно-молекулярный механизм реакции синтеза аммиака в межзвездном пространстве имеет вид:





Используя метод квазистационарных концентраций, найдите скорость образования аммиака и выразите опытную константу скорости через константы скорости элементарных стадий $k_1 - k_6$. От-

вет. $k_{\text{exp}} = \frac{k_1 k_5}{k_5 + k_6}$.

Уровень 3

14. Придумайте кинетическую схему сложной реакции, в которой общий порядок реакции равен: а) 3/2; б) 1/2. Укажите быстрые и медленные стадии в этих схемах и объясните, какие приближения использованы при выводе.

15. (МХО, 2011, подг. задачи) Кинетика разложения хлористого сульфурила

Хлористый сульфурил SO_2Cl_2 широко используется как хлорирующий и сульфорирующий реагент и как компонент электролитов в источниках тока. При комнатной температуре SO_2Cl_2 – бесцветная жидкость с едким запахом; температура кипения 70 °С. При нагревании выше 100 °С происходит разложение на SO_2 и Cl_2 .



Пустой сосуд заполняют SO_2Cl_2 . За разложением на SO_2 и Cl_2 следят по общему давлению при 375 К. Получены следующие данные:

Время (с)	0	2500	5000	7500	10000
$P_{\text{общ}}$ (атм)	1.000	1.053	1.105	1.152	1.197

1) Покажите, что разложение SO_2Cl_2 – реакция первого порядка, и рассчитайте константу скорости при 375 К.

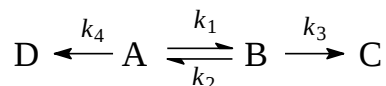
2) Если реакцию проводить при 385 К, то общее давление через 1 ч составит 1.55 атм. Рассчитайте энергию активации реакции разложения.

3) После окончания реакции в сосуде находится только смесь газообразных SO_2 и Cl_2 . SO_2 отделяют от Cl_2 в виде H_2SO_4 , и затем Cl_2 используют в электроде Cl_2/Cl^- . Этот электрод объединяют с электродом Cu^{2+}/Cu в гальванический элемент. Какой электрод является катодом? $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.36 \text{ В}$ и $E^\circ(\text{Pt}/\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) = +1.36 \text{ В}$.

4) Рассчитайте ΔG° для реакции, протекающей в гальваническом элементе (3).

Ответы. 1) $k = 2.2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. 2) $E_A = 276 \text{ кДж/моль}$. 4) $\Delta G^\circ = -193 \text{ кДж/моль}$.

16. Кинетика фотохимического образования и распада эксимерных молекул описывается схемой:



где А – фотовозбужденный мономер, В – эксимер, С и D – продукты их мономолекулярного распада. В начале в системе присутствует только мономер, начальная концентрация $[\text{A}]_0$. При высоких температурах быстро устанавливается равновесие между мономером и эксимером, в результате чего распад обоих происходит с одной и той же эффективной константой скорости.

а) Выразите эту константу через константы скорости элементарных стадий.

б) Определите концентрации продуктов С и D после окончания распада.

Ответ. а) $k = \frac{k_1 k_3 + k_2 k_4}{k_1 + k_2}$. б) $[\text{C}]_\infty = \frac{k_1 k_3}{k_1 k_3 + k_2 k_4} [\text{A}]_0$, $[\text{D}]_\infty = \frac{k_2 k_4}{k_1 k_3 + k_2 k_4} [\text{A}]_0$.

17. (МХО, 2008, Венгрия, подг. комплект)

Озон в верхних слоях атмосферы защищает нас от ультрафиолетового солнечного излучения. С другой стороны, озон в нижних слоях (тропосфере) оказывает вредное воздействие на дыхательную систему, так как является сильным окислителем.

Образование озона в городской атмосфере происходит преимущественно по двухстадийному механизму:



Первая стадия – фотолиз NO_2 , который является типичным компонентом атмосферы мегаполисов. (k_1 включает интенсивность солнечного излучения.) Вторая реакция при атмосферных условиях на порядки быстрее, чем первая.

Предположим, что воздух содержит небольшое количество NO_2 (молярная доля 10^{-7}) и происходят только реакции (1) и (2).

1) Концентрация какой частицы квазистационарна? Запишите алгебраическое уравнение для расчета ее концентрации через некоторое время после начала реакции (т.н. индукционный период).

2) Запишите дифференциальное и интегральное кинетические уравнения, описывающие образование озона.

Константа скорости первой реакции равна 0.0070 с^{-1} . Начальная концентрация NO_2 составляет $2.5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

3) Рассчитайте концентрацию озона через 1 мин.

4) Чему равно время полураспада NO_2 ?

5) Как влияет температура на скорость образования озона? Почему?

Озон не только образуется, но и расходуется в тропосфере, преимущественно на реакцию с NO :



С учетом реакций (1-3), O_3 , NO и NO_2 находятся в равновесии. $k_3 = 1.8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

6) Чему равно отношение $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$, если равновесная концентрация озона равна $9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$?

7) Как изменится, при той же концентрации озона, отношение концентраций оксидов азота при нагревании от 10°C до 25°C ? Энергия активации реакции (3) равна 10.8 кДж/моль .

Ответы.

3) $8.6 \cdot 10^{11} \text{ молекул/см}^3$.

4) 99 с.

6) 0.432.

7) Уменьшится в 1.26 раз.

18. (Летние сборы, 1999, отборочная олимпиада) Скорость реакции фотохимического хлорирования хлороформа подчиняется уравнению: $\frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = k \cdot [\text{CHCl}_3] \cdot I^{1/2}$. Предложите четырехстадийный механизм, который приводит к данному кинетическому уравнению. Выразите общую константу скорости через квантовый выход и константы скорости элементарных стадий. Как изменится этот механизм, если вместо фотохимического возбуждения использовать термическое?

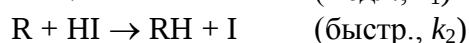
Ответ. 1) $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}$, (ф), 2) $\text{Cl} + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_3 + \text{HCl}$, (k_1), 3) $\text{Cl}_2 + \text{CCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{Cl}$, (k_2), 4) $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$. (k_3)

19. (Летние сборы, 2002, отборочная олимпиада)

Реакция Бутлерова $\text{RI} + \text{HI} \rightarrow \text{RH} + \text{I}_2$ имеет экспериментальный второй порядок:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_{\text{эксп}} [\text{RI}][\text{HI}]$$

Для этой реакции предложен следующий механизм:



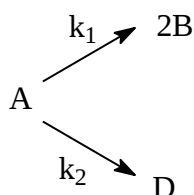


(M – произвольная частица, уносящая избыток энергии, выделяющийся при рекомбинации атомов иода).

- 1) Напишите выражение для скорости образования молекулярного иода.
- 2) Напишите кинетические уравнения, описывающие квазистационарное приближение для этого механизма.
- 3) Используя ответы на вопросы 1 и 2, получите выражение для скорости образования иода в квазистационарном приближении. Укажите основные этапы вывода.
- 4) Совместимо ли полученное выражение с экспериментальным законом? Если нет, то какое дополнительное приближение необходимо сделать, для того, чтобы данная теоретическая схема соответствовала опытным данным? Напишите полученное кинетическое уравнение.
- 5) Как связана экспериментальная константа скорости с константами скорости отдельных стадий? Выразите опытную энергию активации через энергии активации отдельных стадий. Чему примерно равна опытная энергия активации (с точностью ± 50 кДж/моль)?

20. (Летние сборы, 2004, отборочная олимпиада)

Вещество А при температуре 350 К распадается по механизму:



Обе реакции – первого порядка. В начальный момент времени в системе присутствовало только вещество А. Кинетические параметры для констант скорости: $A_1 = 2.1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $A_2 = 4.0 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $E_1 = 100 \text{ кДж/моль}$, $E_2 = 85 \text{ кДж/моль}$.

- 1) Запишите кинетические уравнения для веществ А, В и D.
- 2) Постройте (качественно) график зависимости [В] от [D].
- 3) Рассчитайте мольное содержание веществ (в %) в системе через 1.0 с после начала реакции.
- 4) Определите период полураспада А и времена полупревращения В и D
- 5) При какой температуре (с точностью 1 К) период полураспада А составит 2.0 с?
- 6) а) Какая из констант скорости быстрее растет с увеличением температуры? Почему?
- б) При какой температуре константы скорости двух реакций сравниваются?
- 7) Распад вещества А характеризуется эффективной константой скорости $k = k_1 + k_2$. Используя уравнение Аррениуса, выведите выражение для эффективной энергии активации распада А и рассчитайте ее значение.

Ответы. $k_1 = 0.250 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0.824 \text{ с}^{-1}$.

3) $A = 0.342 / (0.342 + 0.306 + 0.505) = 0.297$; $B = 0.265$; $C = 0.438$.

4) $\tau_{1/2}(A) = \tau_{1/2}(B) = \tau_{1/2}(D) = \ln 2 / (k_1 + k_2) = 0.645 \text{ с}$.

5) $T = 337 \text{ К}$

6) а) Первая – так как энергия активации больше. б) $T = 456 \text{ К}$.

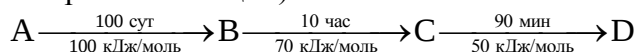
7) $E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2} = 88.5 \text{ кДж/моль}$.

21. (Летние сборы, 2006, отборочная олимпиада)

Гетерогенными катализаторами реакции синтеза аммиака служат железо и рутений. Катализатор ускоряет реакцию диссоциации азота. Назовем «эффективностью» катализатора, k , долю атомов металла, участвующих в процессе катализа.

- 1) Оцените «эффективность» рутениевого катализатора, если он состоит из шариков радиусом $R = 10^{-6} \text{ м}$. Ионный радиус Ru, $r = 0.72 \text{ \AA}$.
- 2) Оцените «эффективность» железного катализатора, если он состоит из кубиков со стороной $L = 10^{-5} \text{ м}$. Ионный радиус Fe, $r = 0.53 \text{ \AA}$.

3) Имеется цепочка реакций 1-го порядка (над стрелками указаны периоды полураспада при 25 °С, под стрелками – энергии активации).



В реакцию вступил 1 моль А. Рассчитайте количества веществ А, В, С и D через 30 суток, если реакции проводились при температурах: а) 25 °С; б) 40 °С. Найдите периоды полураспада веществ А – С при 40 °С.

Решение.

1) Объем поверхностного слоя: $V_{\text{пов}} = 4/3 \pi R^3 - 4/3 \pi (R-2r)^3$.

Доля атомов на поверхности: $k = V_{\text{пов}} / V = 1 - \left(1 - \frac{2r}{R}\right)^3 = 6r / R = 4.3 \cdot 10^{-4}$.

2) Объем поверхностного слоя: $V_{\text{пов}} = L^2 \cdot 12r$ (6 граней высотой по $2r$)

Доля атомов на поверхности: $k = V_{\text{пов}} / V = 12r / L = 6.4 \cdot 10^{-5}$.

3) $n(A) = \exp\left(-\frac{\ln 2}{100} \cdot 30\right) = 0.812$ моль

При данных условиях устанавливается вековое равновесие:

$$\frac{n(B)}{n(A)} = \frac{10 \text{ час}}{100 \text{ сут}} = \frac{1}{240}, \quad n(B) = 3.34 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

$$\frac{n(C)}{n(A)} = \frac{90 \text{ мин}}{100 \text{ сут}} = \frac{1}{1600}, \quad n(C) = 5.08 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

$$n(D) = 1 - 0.812 - 3.34 \cdot 10^{-3} - 5.08 \cdot 10^{-4} = 0.184 \text{ моль.}$$

При температуре 40 °С периоды полураспада, рассчитанные по уравнению Аррениуса и формуле $\tau = \ln 2 / k$, составляют: 14.5 сут (А), 2.58 час (В), 34.2 мин (С).

$$n(A) = \exp\left(-\frac{\ln 2}{14.5} \cdot 30\right) = 0.238 \text{ моль}$$

$$n(B) = 0.238 \cdot 2.58 \text{ час} / 14.5 \text{ сут} = 1.76 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

$$n(C) = 0.238 \cdot 34.2 \text{ мин} / 14.5 \text{ сут} = 3.90 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

$$n(D) = 1 - 0.238 - 1.76 \cdot 10^{-3} - 3.90 \cdot 10^{-4} = 0.760 \text{ моль.}$$

22. (МХО, 2013, Москва)

Энантиомерный избыток (обозначается *ee*), характеризует энантиомерную чистоту образца вещества. Величина *ee* равна отношению разности молярных концентраций энантиомеров *R* и *S* к сумме этих концентраций:

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}.$$

Энантиомерный избыток чистого *R* изомера равен 1 (или 100 %), для рацемата величина *ee* равна 0.

При использовании энантиомерно чистого (BINOL)Al(OiPr) в качестве катализатора восстановления α -бромацетофенона величина *ee* продукта реакции равна 81%. Чему равна величина *ee* продукта этой реакции в том случае, если величина *ee* катализатора равна 50 %? Выведите формулу, необходимую для расчета, и вычислите величину *ee*. *Ответ.* 40.5%.