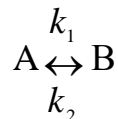


Практическое занятие № 5

Примеры решения задач

Пример 1. Для обратимой реакции первого порядка



константа равновесия $K_{\text{равн}} = 8$, $k_1 = 0,4 \text{ с}^{-1}$. Вычислите время, при котором концентрации веществ А и В станут равными, если начальная концентрация вещества В равна 0.

Решение. Из константы равновесия находим константу скорости обратной реакции:

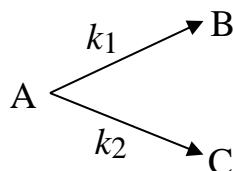
$$k_2 = \frac{k_1}{K} = \frac{0,4}{8} = 0,05 \text{ с}^{-1}.$$

По условию, мы должны найти время, за которое прореагирует ровно половина вещества А. Для этого надо подставить значение $x(t) = a/2$ в уравнение (18).

$$t = \frac{1}{(k_1 + k_2)} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = \frac{1}{(k_1 + k_2)} \ln \frac{2k_1}{k_1 - k_2} = \frac{1}{0,45} \ln \frac{0,8}{0,35} = 1,84 \text{ с}.$$

Ответ: концентрации веществ А и В будут равны при 1,84 с.

Пример 2. В параллельных реакциях первого порядка



выход вещества В равен 63 %, а время превращения вещества А на 1/3 равно 7 мин. Найдите k_1 и k_2 .

Решение. Для расчета констант скорости параллельной реакции используем уравнение (11). Определим сумму констант, учитывая $x(t) = a/3$ (вещество А прореагировало на 1/3):

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau_{\frac{1}{3}}} \ln \frac{a}{a - \frac{a}{3}} = \frac{\ln 1,5}{7,0} = 0,058 \text{ мин}^{-1}.$$

Выход вещества В равен 63 %, а вещества С – 37 %. Отношение этих выходов равно отношению конечных концентраций веществ В и С, следовательно, оно равно отношению соответствующих констант скорости:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{63}{37}.$$

Решая это уравнение совместно с предыдущим, находим, что $k_1 = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Ответ: константы скорости параллельной реакции первого порядка равны $k_1 = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Пример 3. Свет с длиной волны 436 нм проходил в течение 900 с через раствор брома и коричной кислоты. Среднее количество поглощенной энергии $1,92 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1}$. В результате фотохимической реакции количество брома уменьшилось на $3,83 \cdot 10^{19}$ молекул. Рассчитайте квантовый выход. Предложите механизм реакции, объясняющий квантовый выход.

Решение. В результате реакции поглотилось $1,92 \cdot 10^3 \cdot 900 = 1,73 \text{ Дж}$ световой энергии. Энергия одного моля квантов составляет

$$E = N_A h c / \lambda = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 436 \cdot 10^{-9} = 2,74 \cdot 10^5 \text{ Дж}.$$

Число поглощенных квантов света:

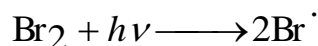
$$n(h\nu) = 1,73 / (2,74 \cdot 10^5) = 6,29 \cdot 10^{-6}.$$

Квантовый выход реакции:

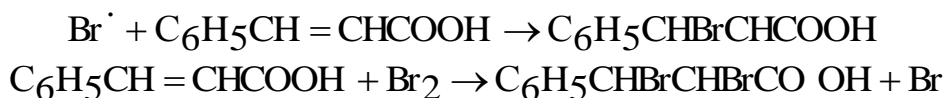
$$\phi = n(\text{Br}) / n(h\nu) = (3,83 \cdot 10^{19} / 6,02 \cdot 10^{23}) / 6,29 \cdot 10^{-6} = 10.$$

Такое значение квантового выхода характерно для цепной реакции. Механизм этой реакции можно представить следующим образом:

Инициирование цепи:



Развитие цепи:



Обрыв цепи:



Ответ: квантовый выход реакции равен 10, что характерно для цепной реакции.

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Какие реакции называются сложными?
2. Как определяют скорость сложной химической реакции?
3. В каком случае реакция является кинетически обратимой?
4. Приведите кинетические кривые для обратимой реакции первого порядка.
5. Какие реакции называются последовательными? Какова кинетическая форма кривой последовательных реакций первого порядка?
6. Какие реакции называют параллельными? Приведите примеры.
7. Какие реакции называются цепными, в чем заключаются их особенности. Приведите пример цепной реакции, укажите ее основные стадии.
8. Каковы особенности кинетики цепных процессов?
9. Какие реакции называются фотохимическими? Приведите примеры фотохимических реакций.
10. Чем различаются реакции фотосинтеза, люминесценции, флюоресценции, фосфоресценции, хемилюминесценции?
11. Что такое квантовый выход? Почему он для некоторых реакции равен или меньше единицы, а у других он значительно больше единицы?
12. Сформулируйте основные положения теории активных соударений.
13. В чем заключаются основные положения теории переходного состояния, позволяющие вывести уравнение скорости химической реакции?
14. Что учитывает трансмиссионный множитель χ в уравнении теории переходного состояния?
15. Какова связь между опытной и истинной энергиями активации согласно теории бинарных столкновений?
16. Чем определяется скорость химической реакции по теории бинарных столкновений?
17. Какие из указанных признаков свидетельствуют о цепном механизме реакции: а) большая величина энергии активации; б) малая величина энергии активации; в) резкая зависимость скорости реакции от способа ее инициирования; г) уменьшение скорости реакции с течением времени; д) увеличение скорости реакции с течением времени; е) малый температурный коэффициент скорости реакции; ж) большой температурный коэффициент скорости реакции; з) экспериментальное обнаружение свободных атомов и свободных радикалов в реакционной смеси; и) малая чувствительность к присутствию посторонних примесей?

18. Энергия активации фотохимической реакции равна 30 ккал/моль. Вычислите минимальную длину волны света, необходимую для инициирования реакции.

19. Рассчитайте квантовый выход фотолиза иодоводорода, протекающий по цепному механизму. Напишите уравнения реакций инициирования цепи, роста цепи, обрыва цепи.

20. Время полупревращения вещества А равно 10 годам (реакция первого порядка). В сосуд введено некоторое количество этого вещества. Измерения его концентрации, проведенные через 30 и 35 мин после начала опыта, показали, что за время между этими измерениями распалось $2 \cdot 10^{10}$ частиц. Чему равна начальная концентрация вещества А.

21. При повышении температуры от 60 до 70 К константа скорости реакции возросла в два раза. Вычислите энергию активации этой реакции.

22. Определите, до какой температуры выражение Аррениуса соответствует ускоренному росту константы скорости реакции. Ответ дайте для энергий активации 41,8 и 167,2 кДж/моль.