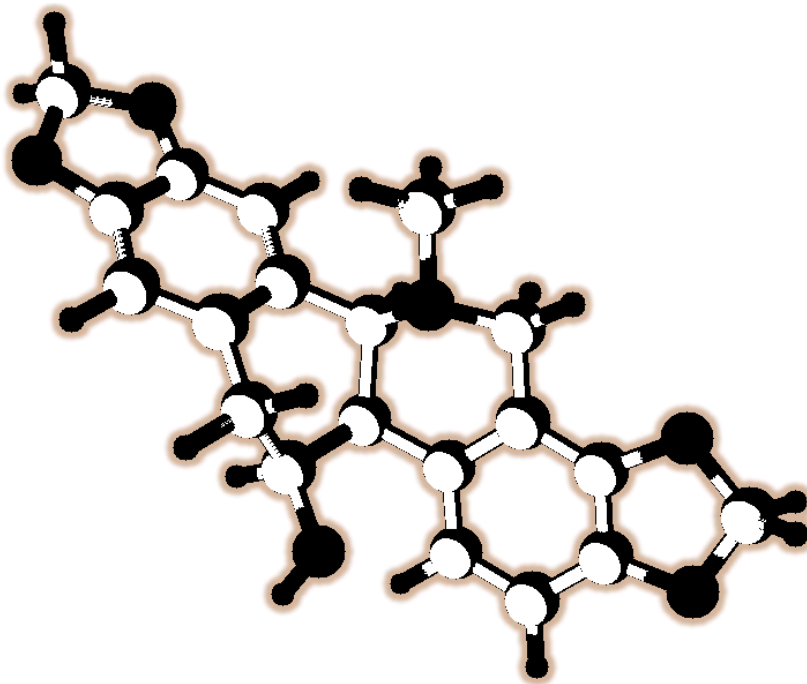


CHEMIA FIZYCZNA



KINETYKA CHEMICZNA

Etap 0. i 1.

ZADANIE 1.

Kinetyka rozkładu N_2O_5

Badano rozkład gazowego N_2O_5 w temperaturze $55^\circ C$, w zamkniętym naczyniu. Stała szybkości tej reakcji wynosi $1,42 \cdot 10^{-3} s^{-1}$. Na początku eksperymentu ciśnienie cząstkowe N_2O_5 wynosiło $p_0 = 2,88 \cdot 10^5 Pa$.

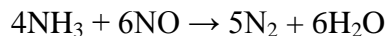
Polecenia:

- Zapisz równanie (równania) przebiegających reakcji.
- Określ rząd badanej reakcji.
- Oblicz czas połowicznego rozpadu N_2O_5 . Po jakim czasie cząstkowe ciśnienie N_2O_5 obniży się do $3,60 \cdot 10^4 Pa$?

ZADANIE 2.

Kinetyka reakcji

Szybkość reakcji chemicznej wyznaczana jest przez jej najwolniejszy etap (etapy) w sekwencji reakcji składających się na całkowitą przemianę, wyrażoną sumarycznym równaniem stechiometrycznym. Dlatego w ogólnym przypadku wykładniki potęg, do których podnoszone są stężenia w kinetycznym równaniu reakcji, nie są identyczne ze współczynnikami stechiometrycznymi z równania sumarycznego. Tak jest np. dla synproporcjonowania amoniaku i tlenku azotu do azotu cząsteczkowego:



Na podstawie poniższych danych kinetycznych, podających zależności początkowej szybkości tej reakcji od wyjściowych stężeń substratów, ustal jej cząstkowe rzędy (względem NH_3 oraz NO), rząd całkowity oraz stałą szybkości.

| | eksperyment 1 | eksperyment 2 | eksperyment 3 | eksperyment 4 |
|------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $p_0(NH_3)$ [kPa] | 10,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| $p_0(NO)$ [kPa] | 20,0 | 20,0 | 10,0 | 20,0 |
| v_0 [kPa·s ⁻¹] | 0,130 | 0,261 | 0,180 | 0,270 |

ZADANIE 3.

Rząd i szybkość reakcji

Pewna grupa nieodwracalnych reakcji chemicznych przebiega zgodnie z równaniem stechiometrycznym: $A + B + C \rightarrow$ produkty, ale poszczególne reakcje różnią się mechanizmami wpływającymi na ich kinetykę. W przypadku każdej reakcji zmieszano początkowo jednako- we ilości moli substancji A, B i C i stwierdzono, że po upływie 1000 s stężenie A spadło o połowę. Jaki procent substancji A pozostanie po upływie 2000 s, jeśli reakcja jest całkowitego rzędu:

- pierwszego?
- drugiego?
- trzeciego?
- zerowego?

ZADANIE 4.**Rozpad promieniotwórczy**

Izotopy promieniotwórcze są stosowane m. in. w leczeniu. Na przykład radioaktywny izotop jodu (^{131}I) podawany doustnie w postaci jodku sodu, służy (w zależności od dawki) do diagnostyki lub leczenia chorób tarczycy, ponieważ jod jest w tym narządzie gromadzony. W przypadku przyjęcia dużej dawki pacjent po połknięciu kapsułki z radioaktywnym jodkiem sodu jest na pewien czas izolowany od innych chorych, dla uniknięcia ich napromieniowania. Niech początkowa dawka przyjętego przez pacjenta radioaktywnego jodu wynosi $3,7 \cdot 10^8$ rozpadów/s (odpowiada to używanej dawniej jednostce 10 mCi).

Polecenia:

- Napisz równanie promieniotwórczego rozpadu jodu, wiedząc że jest to izotop β^- -promieniotwórczy i oblicz okres połowicznego rozpadu tego izotopu
- Oblicz, po ilu dniach aktywność tego jodu spadnie do 10% początkowej wartości. Stała rozpadu promieniotwórczego jodu-131 wynosi $1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

ZADANIE 5.**Absorbancja w pomiarach kinetycznych**

Pomiary szybkości reakcji chemicznych sprowadzają się do wyznaczenia zależności zmian stężenia wybranego substratu (lub produktu) od czasu. Postęp reakcji chemicznej w czasie łatwo jest mierzyć np. wtedy, gdy reagenty różnią się barwą i w związku z tym barwa roztworu ulega zmianie w funkcji czasu. W wielu przypadkach okazuje się, że zdolność danej substancji do absorbowania promieniowania (czyli tzw. absorbancja, E) jest wprost proporcjonalna do jej stężenia (co upraszcza analizę wyników pomiarów). Niestety rzadko zdarza się, aby można było dobrać taką długość fali promieniowania, aby było ono absorbowane tylko jedną z reagujących substancji. Zwykle zatem mierzona absorbancja (dla danej długości fali promieniowania) jest sumą absorbancji poszczególnych składników. Rozwiązując poniższe zadanie zapoznasz się z jednym najważniejszych sposobów analizy danych kinetycznych.

Niech E_0 oznacza początkową absorbancję roztworu, $E(t)$ – absorbancję roztworu w dowolnej chwili t trwania reakcji, natomiast E_∞ – końcową absorbancję, zmierzoną po całkowitym przereagowaniu substratów.

Polecenia:

- W jaki sposób stopień przereagowania substratów wiąże się z wielkościami E_0 , $E(t)$ i E_∞ dla nieodwracalnej, biegnącej do pełnego przereagowania substratów reakcji?
- Dla pewnej reakcji chemicznej zanotowano następujące zmiany absorbancji roztworu w funkcji czasu:

| | | | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|----------|
| t [min] | 0 | 21 | 75 | 119 | ∞ |
| E(t) | 0,244 | 0,259 | 0,293 | 0,317 | 0,472 |

Określ rząd tej reakcji i oblicz jej stałą szybkości.

ZADANIE 6.**Kinetyka chemiczna - wyznaczenie stałych szybkości reakcji**

Jednym z typowych eksperymentów z kinetyki chemicznej jest polarymetryczne badanie reakcji inwersji sacharozy w środowisku wodnym, z udziałem jonów H^+ jako katalizatora. W trakcie tej reakcji obserwuje się stopniową zmianę kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego (α) od wartości dodatnich (odpowiadających czystej sacharozie) do ujemnych, odpowiadających powstającej równomolowej mieszaninie glukozy i fruktozy. Przykładowe dane, odpowiadające kinetyce inwersji sacharozy rozpuszczonej w dużym nadmiarze 0,5-molowego roztworu kwasu solnego, w temperaturze 298 K, zestawia poniższa tabela:

| | | | |
|----------------|------|-----|----------|
| t [min] | 0 | 180 | ∞ |
| α [deg] | 24,9 | 5,6 | -8,2 |

Polecenia:

1. Napisz równanie reakcji inwersji sacharozy.
2. Na podstawie warunków prowadzenia procesu określ, kinetykę jakiego rzędu można najprawdopodobniej przypisać badanej reakcji.
3. Oblicz stałą szybkości tej reakcji.
4. Oblicz czas, dla którego płaszczyzna światła spolaryzowanego nie będzie skręcona o żaden kąt w stosunku do źródła tego światła.

ZADANIE 7.**Kinetyka chemiczna - zależność szybkości reakcji od temperatury**

W początkach badań nad kinetyką reakcji chemicznych analizowano wpływ temperatury na otaczające nas procesy naturalne. Sformułowane wtedy empiryczne prawo van't Hoffa mówiło, że szybkość wielu takich reakcji ulega dwu-trzykrotnemu przyspieszeniu przy podwyższeniu temperatury o każde $10^\circ C$. Później zależności szybkości od temperatury uzyskały bardziej ogólną postać, dzięki pracom S. Arrheniusa.

Polecenia:

1. O czym świadczy zależność stałej szybkości reakcji od temperatury? A o czym świadczyłby brak takiej zależności? Czy można oczekiwać, że szybkość reakcji będzie stale rosła z temperaturą? Odpowiedź uzasadnij.
2. Oblicz energie aktywacji reakcji, jeśli 2,5-krotne zwiększenie jej stałej szybkości dotyczy zmiany temperatury:
 - a) od $0^\circ C$ do $10^\circ C$.
 - b) od $10^\circ C$ do $20^\circ C$.
 - c) od $20^\circ C$ do $30^\circ C$.
 Porównaj otrzymane wartości energii aktywacji.

ZADANIE 8.

Rozpad promieniotwórczy jako przykład problemu kinetycznego

Jeden ze sposobów oznaczania wieku minerałów („datowania”) jest tzw. „metoda argonowa”. Polega na porównaniu zawartości promieniotwórczego izotopu ^{40}K i okludowanego (uwięzionego w porach skały) izotopu ^{40}Ar . W najprostszej wersji tej metody zakłada się, że cała ilość argonu-40 jest produktem promieniotwórczego rozpadu ^{40}K . Okres połowicznego rozpadu izotopu ^{40}K jest tak długi ($1,3 \cdot 10^9$ lat), że metodą argonową można oznaczać wiek minerałów, porównywalny z wiekiem Ziemi.

Próbka pewnego minerału zawierała 0,072 g potasu-40, a z porów tej próbki uzyskano 82 cm^3 argonu-40 (w temp. 290 K i pod ciśnieniem 1013 hPa).

Polecenia:

1. Napisz równanie kinetyczne stanowiące podstawę obliczenia wieku minerału
2. Oblicz stałą rozpadu promieniotwórczego, odpowiadającą podanemu w treści zadania czasowi połowicznego rozpadu ^{40}K .
3. Oblicz wiek minerału.

ZADANIE 9.

Rozkład tlenku azotu(V)

W temperaturze 298 K tlenek azotu(V) ulega całkowitemu, nieodwracalnemu rozkładowi do tlenku azotu(IV) i tlenu. Z dobrym przybliżeniem proces ten można opisać za pomocą równania kinetycznego reakcji pierwszego rzędu.

W celu wyznaczenia wartości stałej szybkości k tej reakcji przeprowadzono następujący eksperyment: do odpompowanego reaktora (praktycznie niezawierającego wewnątrz żadnego gazu), który był termostatowany w temperaturze 298 K, szybko wprowadzono pewną ilość czystego tlenku azotu(V). Po upływie $1,00 \cdot 10^4$ s od momentu wprowadzenia tlenku azotu(V) zmierzono ciśnienie gazów w reaktorze i otrzymano wartość 68,9 Pa. Pomiar ciśnienia przeprowadzony po upływie $3,00 \cdot 10^4$ s od momentu wprowadzenia tlenku azotu(V) dał wynik 94,2 Pa, a po upływie jednego tygodnia ciśnienie wynosiło 120,3 Pa. Dalsza obserwacja układu pokazała, że ciśnienie w reaktorze praktycznie już nie rośnie.

Polecenia:

1. Napisz równanie reakcji rozkładu tlenku azotu(V).
2. Oblicz ciśnienie cząstkowe tlenku azotu(V) po upływie $1,00 \cdot 10^4$ s oraz $3,00 \cdot 10^4$ s od momentu wprowadzenia tego gazu do reaktora.
3. Oblicz stałą szybkości k reakcji rozkładu tlenku azotu(V) w temperaturze 298 K oraz ciśnienie cząstkowe tlenku azotu(V) po upływie $1,00 \cdot 10^3$ s od rozpoczęcia tej reakcji. Przyjmij, że w warunkach prowadzenia procesu można pominąć dimeryzację tlenku azotu(IV).

Uwaga: W celu obliczenia wartości logarytmu o podstawie e ($\ln x$), można skorzystać z zależności: $\ln x \approx 2,303 \cdot \log x$

ZADANIE 10.**Kinetyka rozkładu kompleksu**

Stwierdzono, że reakcja trietyloboranu z pirazolem (1,2-diazolem) przebiega w trzech etapach. Tworzący się szybko w pierwszym etapie związek (będący kompleksem donorowo-akceptorowym pirazolu z trietyloborem) ulega powolnemu rozkładowi z wydzieleniem etanu zgodnie z kinetyką I rzędu, co wykorzystano do wyznaczenia stałych szybkości tej reakcji w kilku temperaturach.

Wyniki pomiarów:

T = 393 K:

| | | | | | |
|--|----|----|----|-----|--------------------------------------|
| t [min] | 20 | 40 | 60 | 80 | |
| V(C ₂ H ₆) [cm ³] | 32 | 63 | 89 | 109 | V _∞ = 185 cm ³ |

T = 398 K:

| | | | | | |
|--|----|----|-----|-----|--------------------------------------|
| t [min] | 20 | 40 | 60 | 80 | |
| V(C ₂ H ₆) [cm ³] | 50 | 91 | 118 | 138 | V _∞ = 185 cm ³ |

T = 403 K:

| | | | | | |
|--|----|----|-----|-----|--------------------------------------|
| t [min] | 10 | 20 | 40 | 60 | |
| V(C ₂ H ₆) [cm ³] | 45 | 79 | 124 | 151 | V _∞ = 190 cm ³ |

Polecenia:

1. Zaproponuj mechanizm reakcji. Uwaga: końcowy (trzeci) etap reakcji polega na dimeryzacji produktu etapu drugiego
2. Oblicz stałe szybkości reakcji k.
3. Korzystając z równania Arrheniusa oblicz energię aktywacji badanej reakcji.
4. Oblicz entropię i entalpię aktywacji reakcji korzystając ze wzoru Eyringa wyprowadzonego na podstawie teorii kompleksu aktywnego:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$

k_B – stała Boltzmannna

h – stała Plancka

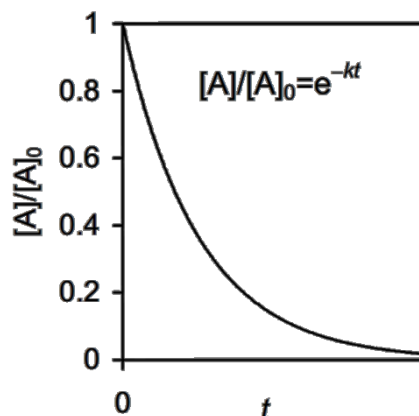
ΔS[‡] – entropia aktywacjiΔH[‡] – entalpia aktywacji

ZADANIE 11.**Badanie kinetyki reakcji pierwszego rzędu**

Jeśli reakcja przedstawiona schematem: $A \rightarrow B + C$ jest reakcją pierwszego rzędu, to zmiana stężenia substratu A ($[A]$) w funkcji czasu (t) jest opisywana równaniem:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

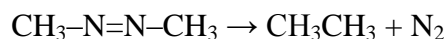
gdzie: $[A]_0$ jest stężeniem substratu A dla $t = 0$, a k jest stałą szybkości reakcji. Stała k jest niezależna od stężenia substratu, natomiast zależy, między innymi, od temperatury.



Równanie opisujące zmianę stężenia substratu A w funkcji czasu można w prosty sposób przekształcić do postaci:

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -kt$$

Z przedstawionego równania widać, że jeśli wykreślimy zależność $\ln([A]/[A]_0)$ w funkcji t , to dla reakcji pierwszego rzędu otrzymamy linię prostą o nachyleniu $-k$ przechodzącą przez początek układu współrzędnych (jeśli sporządzimy wykres $\log([A]/[A]_0)$ w funkcji t to otrzymamy linię prostą o nachyleniu $-k/2,303$). W temperaturze 600 K gazowy azometan ($\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$) ulega rozpadowi zgodnie z następującą reakcją pierwszego rzędu:



Badano zmiany ciśnienia cząstkowego azometanu (p_A) w funkcji czasu. Wyniki uzyskane w eksperymencie przeprowadzonym w temperaturze 600 K są przedstawione poniżej:

| | | | | | | | | | |
|------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t [s] | 0 | 500 | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 | 3000 | 3500 | 4000 |
| p_A [Pa] | 10,94 | 9,14 | 7,63 | 6,38 | 5,33 | 4,45 | 3,72 | 3,10 | 2,59 |

Polecenia:

- a) Zakładając, że mieszanina reakcyjna jest mieszaniną gazów doskonałych, wykaż słuszność zależności:

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{p}{p_0}$$

gdzie p jest ciśnieniem cząstkowym substratu A.

- b) Wyznacz wartość stałej szybkości reakcji rozkładu azometanu w temperaturze 600 K oraz wartość czasu połowicznej przemiany azometanu (czyli czasu, po którym ciśnienie cząstkowe azometanu maleje do połowy swej wartości początkowej).

ZADANIE 12.**Badanie kinetyki reakcji metodą pomiaru ciśnienia całkowitego**

Badano kinetykę reakcji rozkładu gazowego pięciotlenku azotu N_2O_5 mierząc ciśnienie całkowite w układzie zamkniętym w funkcji czasu. Wyniki pomiarów przedstawiono w poniższej tabeli. W chwili początkowej w układzie występował wyłącznie substrat.

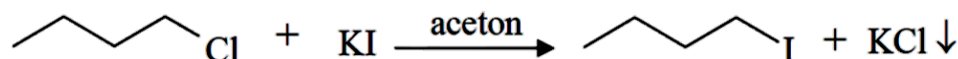
| | | | | | | | | | | |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t [min] | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 150 | 200 | 300 | 500 |
| p_c [hPa] | 430 | 461 | 490 | 517 | 544 | 569 | 625 | 678 | 763 | 881 |

Polecenia:

- Napisz równanie reakcji rozkładu przyjmując, że jedynym produktem zawierającym azot jest dwutlenek azotu NO_2 .
- Zakładając, że reakcja jest pierwszego rzędu napisz wyrażenie na szybkość reakcji rozkładu N_2O_5 (równanie kinetyczne). Wyznacz stałą szybkości tej reakcji i potwierdź słuszność przyjętego założenia na podstawie wyników uzyskanych obliczeń.

ZADANIE 13.**Badanie kinetyki reakcji**

Badano kinetykę reakcji opisaną schematem:



Początkowe stężenia substratów były jednakowe i wynosiły $0,1 \text{ mol/dm}^3$. W tabeli podano stężenia chlorku butylu ($BuCl$) zmierzone po czasie t od rozpoczęcia reakcji (prowadzonej w pewnej ściśle określonej temperaturze).

| | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t [min] | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 100 |
| c [mol/dm^3] | 0,100 | 0,071 | 0,056 | 0,038 | 0,029 | 0,020 |

Polecenia:

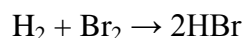
- Przyjmując, że jest to prosta jednoetapowa reakcja podstawienia nukleofilowego przebiegająca według klasycznego mechanizmu S_N2 , potwierdź prawdziwość tego mechanizmu w odniesieniu do tej reakcji.

Ponadto oblicz:

- stałą szybkości reakcji.
- czas połowicznego przereagowania.
- czas potrzebny do praktycznie całkowitego przereagowania substratów (>97%).

ZADANIE 14.**Określanie rzędu reakcji metodą szybkości początkowych**

Badano kinetykę reakcji syntezy bromowodoru w temperaturze $T = 573 \text{ K}$, czyli na tyle wysokiej, że wszystkie reagenty były w fazie gazowej.



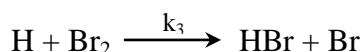
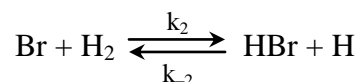
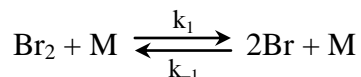
W celu wyznaczenia rzędu reakcji zastosowano tzw. metodę szybkości początkowych. Dla mieszanin o różnych stężeniach początkowych wodoru i bromu ($[\text{H}_2]_0$ i $[\text{Br}_2]_0$) zmierzono stopień przereagowania α po pewnym czasie t . Czas ten był na tyle krótki, że stopień przereagowania osiągał bardzo małe wartości. W tabeli zamieszczone są liczbowe dane, uzyskane podczas tego eksperymentu.

| Nr mieszaniny | $[\text{H}_2]_0$ [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$] | $[\text{Br}_2]_0$ [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$] | t [min] | α |
|---------------|--|---|-----------|----------|
| 1 | 0,050 | 0,050 | 10 | 0,040 |
| 2 | 0,050 | 0,025 | 10 | 0,056 |
| 3 | 0,025 | 0,050 | 15 | 0,060 |

Oblicz rzędy cząstkowe i całkowity rząd reakcji oraz podaj postać doświadczalnego równania kinetycznego.

ZADANIE 15.**Kinetyka reakcji termicznej syntezy HBr - analiza mechanizmu**

Zaproponowano kilkuetapowy mechanizm reakcji syntezy HBr:



Symbol M (w pierwszym równaniu) oznacza dowolną cząsteczkę wymieniającą energię z cząsteczką Br_2 lub atomami Br (bez ulegania przemianom chemicznym).

Polecenia:

- W oparciu o ten mechanizm wyprowadź ogólne równanie kinetyczne reakcji syntezy HBr stosując przybliżenie stanu stacjonarnego.
- Wykaż, że wyprowadzone (zgodnie z poleceniem a) równanie, sprowadza się w przybliżeniu do wyznaczonego w poprzednim zadaniu doświadczalnego równania kinetycznego, w zakresie niewielkich stopni przereagowania.

ZADANIE 16.**Rozpad promieniotwórczy**

Rozpad promieniotwórczy radioizotopów następuje nieprzerwanie od momentu ich powstania. Ponieważ wiele z pierwiastków promieniotwórczych rozpada się bardzo wolno, pewna ich ilość nadal występuje w przyrodzie obok produktów ich rozpadu. Można dzięki temu (na podstawie stężeń poszczególnych produktów rozpadu) obliczyć, kiedy te pierwiastki powstały. Zjawisko rozpadu promieniotwórczego można też wykorzystać, między innymi, do obliczenia wiekuznalezisk archeologicznych lub minerałów.

Powstały w długim procesie formowania się Ziemi izotop uranu ^{238}U ulega rozpadowi α i zmienia się w izotop toru ^{234}Th , który w wyniku emisji β^- przechodzi w promieniotwórczy protaktyń ^{234}Pa . Tak zaczyna się szereg uranowo – radowy, utworzony przez kilkanaście radioizotopów ulegających kolejnym przemianom α lub β . Szereg kończy się trwałym izotopem ołowiu ^{206}Pb . Można przyjąć, że cały ołów zawarty w minerałach uranowych powstał w procesie rozpadu uranu ^{238}U , który jest najwolniejszą przemianą promieniotwórczą w tym szeregu. Oznacza to, że szybkość powstawania ołowiu ^{206}Pb jest równa szybkości rozpadu α uranu ^{238}U . Zbadano próbkę minerału uranowego o nazwie bregeryt i stwierdzono, że zawiera on (w % masowych) 38,23% UO_3 , 50,42% UO_2 i 9,72% PbO .

Polecenia:

- Oblicz wiek badanego bregerytu.
- Oblicz czas połowicznego zaniku ^{238}U , $t_{1/2}$.

Stała szybkości rozpadu ^{238}U wynosi $\lambda = 1,62 \cdot 10^{-10} \text{ lat}^{-1}$.

ZADANIE 17.**Kinetyka rozkładu pentatlenku diazotu**

Rozkład gazowego N_2O_5 :

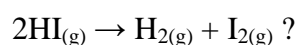


jest jedną z typowych reakcji chemicznych, służących wprowadzeniu podstawowych pojęć kinetyki chemicznej. Przebieg tej reakcji badano wprowadzając próbkę 0,1000 mol N_2O_5 do szczelnego zbiornika o temperaturze 340 K, zaopatrzonego w manometr. Postęp reakcji mierzono za pomocą pomiaru całkowitego ciśnienia panującego w układzie w funkcji czasu i otrzymano następujące wyniki:

| | | | | | |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| t [min] | 0 | 1 | 2 | 4 | 5 |
| $p_{\text{całk}}$ (hPa) | 2826,8 | 4108,7 | 5003,1 | 6062,4 | 6366,1 |

Polecenia:

- Oblicz stężenie N_2O_5 (w mol/dm^3) dla każdego pomiaru
- Wykaż, na podstawie odpowiednich obliczeń, że badana reakcja jest pierwszego rzędu względem N_2O_5 i wyznacz jej stałą szybkości (podaj miano!).
- Odpowiedz na pytanie: czy tą samą metodą można by mierzyć kinetykę reakcji:



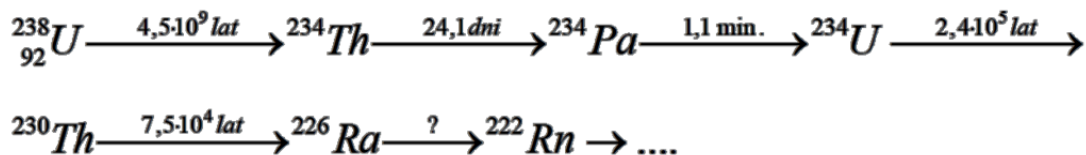
Uzasadnij odpowiedź.

$$R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N}/\text{m}^2$$

ZADANIE 18.**Kinetyka chemiczna, rozpad promieniotwórczy**

Do badań radiochemicznych pobrano próbkę pewnego bardzo starego minerału zawierającego promieniotwórczy uran i produkty jego rozpadu. Pierwiastki te tworzą szereg uranowo – radowy, którego fragment przedstawiony jest poniżej. W schemacie tym podano czasy półtrwania kolejnych radioizotopów.



Niektóre z następujących po sobie rozpadów promieniotwórczych α lub β w szeregu uranowo – radowym znacznie różnią się szybkościami (stałymi rozpadu, czasami półtrwania). Z punktu widzenia kinetyki chemicznej rozpad toru do radu i radu do radonu, to dwie następcze reakcje elementarne. Wiadomo, że czas półtrwania izotopu radu (${}^{226}\text{Ra}$) jest o kilka rzędów wielkości krótszy od czasu półtrwania izotopu toru ${}^{230}\text{Th}$, którego rozpad promieniotwórczy prowadzi do powstania tego izotopu radu. W takiej sytuacji można zastosować przybliżenie stanu stacjonarnego, które zakłada, że w trakcie zasadniczego przebiegu reakcji zmiany stężeń produktów pośrednich są zanedbywalnie małe. Oznacza to, że w badanej próbce po milionach lat ustalił się stan równowagi promieniotwórczej (stan stacjonarny), w którym szybkość powstawania radu ${}^{226}\text{Ra}$ równa jest szybkości jego rozpadu. Ilość radu w próbce jest więc stała i praktycznie niezależna od czasu.

Z próbki badanego minerału o masie 93,4 g wydzielono cały zawarty w niej radioizotop ${}^{230}\text{Th}$. Stwierdzono, że z tej ilości toru (${}^{230}\text{Th}$) powstaje $2,31 \cdot 10^{-11}$ g radu ${}^{226}\text{Ra}$ na dobę, a ilość tego izotopu radu w 1 g materiału wyjściowego wynosiła $2,20 \cdot 10^{-7}$ g.

Polecenia:

- Napisz schematy kolejnych rozpadów promieniotwórczych od izotopu ${}^{234}\text{Th}$ do ${}^{222}\text{Rn}$.
- Narysuj wykres zależności liczby atomów izotopu ${}^{234}\text{Th}$ od czasu w zakresie obejmującym 4 okresy półtrwania.
- Uzasadnij, że za pomocą prawa rozpadu promieniotwórczego można opisywać nie tylko zmiany liczby atomów radioizotopu, ale również zmiany jego masy.
- Oblicz stałą rozpadu promieniotwórczego izotopu radu ${}^{226}\text{Ra}$.
- Oblicz okres półtrwania izotopu radu ${}^{226}\text{Ra}$.

Etap 2.

ZADANIE 19.

Kinetyka izomeryzacji E-Z

W podwyższonej temperaturze izomery geometryczne 1,2-dichloroetenu mogą przechodzić w siebie z uchwytą szybkością. W pewnym eksperymencie kinetycznym, wychodząc od 0,1 mola izomeru *trans* zaobserwowano powstawanie izomeru *cis* zgodnie z następującą tabelą danych:

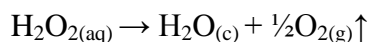
| czas [min] | t = | 0 | 20 | 50 | 90 | 130 |
|--------------------------------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| liczba moli izomeru <i>cis</i> | x = | 0,0000 | 0,0188 | 0,0408 | 0,0615 | 0,0745 |

Polecenia:

- Napisz równanie badanej reakcji izomeryzacji z użyciem strukturalnych wzorów reagentów.
- Określ dowolną metodą rząd badanej reakcji.
- Wyznacz:
 - stałą szybkości tej reakcji (podaj jej miano !), zakładając przy zaokrągleniu ostatecznej wartości dokładność nie przekraczającą 1%
 - czas połowicznej przemiany (w zaokrągleniu do całkowitych minut) izomeru *trans* w izomer *cis* dla takiej początkowej liczby moli substratu, jaka jest podana w warunkach zadania.
- Wyznacz czas połowicznej przemiany dla tej samej reakcji, ale dla początkowej ilości moli izomeru *trans* równej 1,5 mola. Odpowiedź uzasadnij.
- Na podstawie wiedzy o naturze wiązań chemicznych w cząsteczkach związków organicznych wyjaśnij, dlaczego przejścia między izomerami *cis* – *trans* węglowodorów nienasyconych zachodzą znacznie wolniej (energia aktywacji wynosi ok. 250 kJ/mol) niż zmiany konformacji atomów w cząsteczkach węglowodorów nasyconych (energia aktywacji ok. 10–15 kJ/mol)?

ZADANIE 20.**Badanie szybkości reakcji**

Reakcja rozkładu nadtlenu wodoru w środowisku wodnym:



jest ważnym procesem, przebiegającym m. in. w organizmach żywych. W warunkach, gdy reakcja ta nie jest bardzo szybka, można badać jej kinetykę w opisany niżej, prosty sposób. W termostатовanym naczyniu przygotowano 200 cm³ roztworu H₂O₂ i natychmiast pobrano z niego 2,0 cm³ próbkę, którą szybko schłodzono i zmiareczkowano w kwaśnym środowisku, zużywając 23,6 cm³ mianowanego roztworu KMnO₄ o stężeniu 0,0015 mol/dm³. Z pozostałej części roztworu pobierano co pewien czas kolejne próbki o objętości 2,0 cm³, które także schładzano i miareczkowano tym samym roztworem KMnO₄, otrzymując dane zestawione w poniższej tabeli

| | | | | | | |
|--|------|------|------|-----|-----|-----|
| t [min] | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 |
| V(KMnO ₄) [cm ³] | 18,1 | 14,8 | 12,1 | 9,4 | 5,8 | 3,7 |

Polecenia:

1. Wytłumacz, dlaczego próbki roztworu H₂O₂ pobierane do miareczkowań były chłodzone bezpośrednio po pobraniu.
2. Napisz równanie reakcji przebiegającej w czasie miareczkowania manganometrycznego.
3. Oblicz stężenia H₂O₂ w wyjściowym roztworze i w kolejnych próbkach pobieranych do analizy miareczkowej.
4. Na podstawie wyników z p. 3 wyznacz kinetyczny rząd reakcji nieodwrotnego rozkładu H₂O₂ i jej stałą szybkości (podaj miano!).
5. Rozważ następujący problem: załóż, że w treści analogicznego zadania podany jest rząd reakcji rozkładu H₂O₂, taki sam jak uzyskany przez Ciebie w p. 4. Czy wtedy do obliczenia stałej szybkości reakcji konieczne byłoby wyznaczanie stężeń H₂O₂, czy też można byłoby tę wartość obliczyć bezpośrednio z danych zadania? Czy Twój wniosek jest prawdziwy dla reakcji dowolnego rzędu? Uzasadnij odpowiedź.

ZADANIE 21.**Kinetyka reakcji katalitycznych**

Reakcja utleniania hydrazyny N_2H_4 przez nadtlenek wodoru w roztworze wodnym, prowadząca do gazowego azotu i ciepłej wody jest katalizowana przez jony miedzi(II). Badania kinetyki tego procesu opisali amerykańscy badacze: Wellman, Ward i Kuhn. Rozwiązując poniższe zadanie zapoznasz się z zastosowanym przez nich sposobem postępowania. Badania prowadzono mierząc początkowe szybkości reakcji v_0 dla różnych początkowych stężeń reagentów, a wybrane wyniki zestawiono w poniższej tabeli. pH roztworu było stałe i wynosiło 9,7. W laboratorium panowało ciśnienie atmosferyczne 1013 hPa, a temperatura próbek wynosiła $25^\circ C$. W każdym eksperymencie objętość roztworu była równa 300 cm^3 .

| Numer eksperymentu | $[N_2H_4]_0$ [mmol/dm ³] | $[H_2O_2]_0$ [mmol/dm ³] | $[Cu^{2+}]_0$ [μmol/dm ³] | v_0 [cm ³ N ₂ /min] |
|--------------------|---|---|--|--|
| 1 | 16 | 65 | 1.23 | 7,3 |
| 2 | 33 | 65 | 1.23 | 7,4 |
| 3 | 131 | 65 | 1.23 | 7,4 |
| 4 | 33 | 131 | 1.23 | 15,0 |
| 5 | 33 | 65 | 2.46 | 16,2 |

Polecenia:

1. Napisz równanie reakcji, o którym mowa w zadaniu
2. Oblicz szybkości początkowe reakcji w jednostkach: mol reagującego $N_2H_4/(dm^3 \cdot s)$ dla kolejnych eksperymentów.
3. Wyznacz cząstkowe rzędy reakcji x, y, z (zaokrąglając je do najbliższych liczb całkowitych) w równaniu kinetycznym:

$$\text{szybkość reakcji} = k \cdot [N_2H_4]^x [H_2O_2]^y [Cu^{2+}]^z$$

oraz całkowity rząd reakcji r.

4. Na podstawie szybkości reakcji obliczonych w p. 2 i rzędowości otrzymanych w p. 3 oblicz stałą szybkości reakcji w równaniu kinetycznym, podając jej miano.
5. Jakie substancje oddziałują ze sobą w najwolniejszym etapie reakcji?
6. Na podstawie przewidywań o możliwych chemicznych oddziaływaniach między reagentami zaproponuj chemiczne formy, w jakich występują substancje reagujące w tym najwolniejszym etapie.

Stała gazowa: $R = 8,314\text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

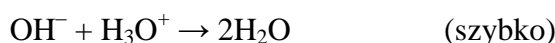
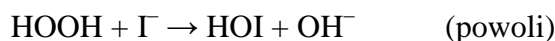
ZADANIE 22.**Analiza kinetyki reakcji metodą szybkości początkowych**

Badano kinetykę reakcji jonów jodkowych z nadtlaniem wodoru w kwaśnym roztworze wodnym, prowadzącej do powstania wolnego jodu. Wszystkie cztery badane próbki w chwili rozpoczęcia pomiarów zawierały dodatkowo tiosiarczan sodu o stężeniu początkowym $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0 = 0,00030 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ oraz śladową ilość skrobi. Poniżej podano wyniki pomiarów czasu pojawienia się niebieskiego zabarwienia (t_0) zmierzone dla różnych stężeń początkowych substratów ($T = 298 \text{ K}$). W rozważaniach przyjmij, że tiosiarczan reaguje bardzo szybko z jodem natomiast praktycznie nie ulega reakcji z nadtlaniem wodoru.

| Nr | $[\text{HOOH}]_0$ | $[\text{I}^-]_0$ [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$] | $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ | t_0 [s] |
|----|-------------------|---|----------------------------|--------------|
| 1. | 0,012 | 0,030 | 0,050 | 43 |
| 2. | 0,020 | 0,030 | 0,050 | 26 |
| 3. | 0,020 | 0,050 | 0,050 | 15 |
| 4. | 0,012 | 0,030 | 0,125 | 41 |

Polecenia:

- Napisz w formie jonowej sumaryczne równanie badanej reakcji oraz reakcji jonów tiosiarczanowych z jodem.
- Podaj ogólną postać równania kinetycznego reakcji jonów jodkowych z nadtlaniem wodoru, uwzględniającą wszystkie substraty.
- Na podstawie danych z tabeli oblicz doświadczalne szybkości początkowe $v_{01} - v_{04}$ wyrażone w $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$. Można przyjąć, że tak wyznaczone wartości są z dostatecznym przybliżeniem równe szybkości początkowej zdefiniowanej ściśle jako zmiana stężenia reagenta w chwili początkowej reakcji, np. w odniesieniu do produktu reakcji $v_0 = dc/dt (t=0)$.
- Wyznacz rzędy cząstkowe wykorzystując metodę szybkości początkowych. Przyjmij, że są one wyłącznie liczbami całkowitymi.
- Podaj postać doświadczalnego równania kinetycznego i określ całkowity rząd reakcji.
- Oblicz wartości stałej szybkości reakcji (k) na podstawie danych z kolejnych eksperymentów i jej średnią wartość (k_{sr}).
- Przeanalizuj zaproponowany niżej mechanizm reakcji i wskaż produkty pośrednie.



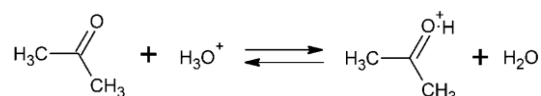
- Wykaż, że mechanizm reakcji przedstawiony w poleceniu g) nie jest sprzeczny z danymi doświadczalnymi.

ZADANIE 23.**Kinetyczny efekt izotopowy jako metoda badania mechanizmu reakcji**

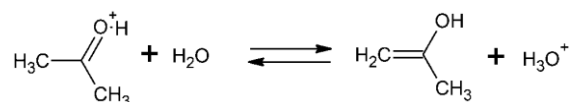
Kinetyczny efekt izotopowy polega na zmianie szybkości reakcji w wyniku podstawienia atomu danego pierwiastka atomem innego izotopu tego pierwiastka (przy zachowaniu niezmiennych pozostałych czynników). Najsilniejszy efekt izotopowy obserwuje się dla reagentów zawierających różne izotopy wodoru.

W uproszczeniu można przyjąć, że kinetyczny efekt izotopowy występuje wtedy, gdy w etapie decydującym o szybkości danej reakcji, zrywane jest wiązanie z atomem pierwiastka występującego w postaci różnych izotopów, np. wiązanie O–H i O–D. Jest to tzw. pierwszorzędowy efekt izotopowy.

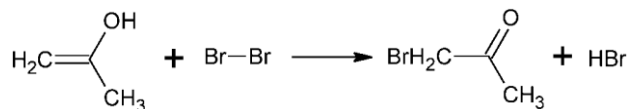
Badanie efektu izotopowego umożliwia więc wyciąganie wniosków dotyczących mechanizmu reakcji. Jedną z takich reakcji jest katalizowane kwasem bromowanie acetonu. Reakcja ta przebiega w trzech etapach. Pierwszy etap to szybkie odwracalne protonowanie atomu tlenu w cząsteczce acetonu:



Kolejny etap to odwracalne tworzenie enolu:



Enol reaguje nieodwracalnie z bromem z utworzeniem bromoacetonu i bromowodoru:



Możliwe są następcze reakcje prowadzące do produktów polibromowania, którym można praktycznie zapobiec stosując duży nadmiar acetonu.

Ze względu na zabarwienie bromu mierzono szybkość jego zaniku metodą spektrofotometryczną. W doświadczeniu I zmieszano 0,15 mola acetonu, 20 cm³ 1 M HCl i 50 cm³ H₂O. Następnie dodano 1 cm³ nasyconego wodnego roztworu bromu (0,2 mol/dm³) i mierzono absorbancję tak otrzymanego roztworu w temperaturze 20°C dla długości fali λ = 450 nm w ustalonych odstępach czasu.

Analogicznie postępowano w doświadczeniu II stosując zamiast acetonu równoważną ilość (0,15 mol) heksadeuteroacetonu. Grubość kuwety wynosiła L = 1 cm.

Wyniki pomiarów przedstawia poniższa tabela:

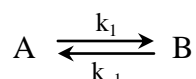
| Doświadczenie I | | Doświadczenie II | |
|-----------------|------|------------------|------|
| t [s] | A | t [s] | A |
| 0 | 1,20 | 0 | 1,25 |
| 10 | 1,05 | 60 | 1,14 |
| 20 | 0,92 | 120 | 1,04 |
| 30 | 0,78 | 180 | 0,95 |
| 40 | 0,64 | 240 | 0,85 |
| 50 | 0,50 | 300 | 0,75 |

Polecenia:

- Określ rząd reakcji względem bromu i oblicz doświadczalne stałe szybkości k_H i k_D . Możesz przyjąć, że w badanym zakresie stężeń bromu spełnione jest prawo Lamberta-Beera, a molowy współczynnik absorpcji wodnego roztworu bromu $\varepsilon = 100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- Oblicz wartość efektu izotopowego, czyli stosunek k_H/k_D . Korzystając z równania Arrheniusa oblicz, jakiej różnicy energii aktywacji $\Delta E_a = E_{aH} - E_{aD}$ odpowiada ta wartość. Przyjmij, że czynnik przedwykładniczy jest taki sam w obu reakcjach.
- Wskaż, który z etapów jest etapem najwolniejszym – decydującym o szybkości reakcji i krótko uzasadnij swoją odpowiedź.
- Poddano bromowaniu pentadeuteroaceton w warunkach analogicznych do podanych wyżej w doświadczeniach I i II. Zakładając, że przebiegła tylko reakcja monobromowania podaj wzory wszystkich możliwych produktów. Oszacuj skład otrzymanej mieszaniny izotopomerycznych odmian bromoacetonu w ułamkach molowych.

ZADANIE 24.**Kinetyka reakcji odwracalnej**

Reakcja, którą można ogólnie zdefiniować jako reakcję izomeryzacji przebiega odwracalnie zgodnie z poniższym równaniem:

Polecenia:

- Wyprowadź równanie kinetyczne, czyli wyrażenie na szybkość reakcji, jako funkcję stężenia związku A. Przyjmij, że obie reakcje przebiegają zgodnie z kinetyką I rzędu a ponadto, że w chwili początkowej w układzie występuje wyłącznie związek A w stężeniu wynoszącym $[A]_0$.
- Wyprowadź wyrażenia na stężenia reagentów w stanie równowagi, odpowiednio $[A]_r$ i $[B]_r$ jako funkcje stężenia początkowego $[A]_0$.
- Scałkowane równanie kinetyczne, czyli wyrażenie na stężenie związku w funkcji czasu $[A] = f(t)$ ma postać ogólną:

$$[A] = ae^{-(k_1+k_{-1})t} + b$$

gdzie a i b są stałymi (zależnymi od k_1 , k_{-1} i $[A]_0$). Wyraź stałe a i b jako funkcje stężenia początkowego $[A]_0$, uwzględniając dwa typowe warunki brzegowe: $[A]_{(t=0)} = [A]_0$ oraz $[A]_{(t=\infty)} = [A]_r$, podstawiając w drugim przypadku odpowiednie wyrażenie wyprowadzone w p. 2. Podaj zmodyfikowaną postać scałkowanego równania kinetycznego uwzględniającą podane wyżej warunki brzegowe.

- Dla podanych niżej wartości stałych szybkości oblicz czas potrzebny do przereagowania połowy początkowej ilości związku A:

$$k_1 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

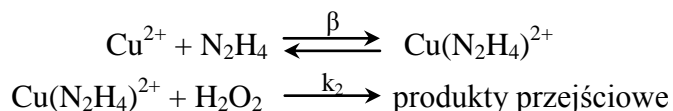
$$k_{-1} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Etap 3.

ZADANIE 25.

Kinetyka reakcji katalitycznych

Prosta analiza kinetyki utleniania hydrazyny przez nadtlenek wodoru, w obecności Cu^{2+} jako katalizatora doprowadza do równania kinetycznego $v_0 = k \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{Cu}^{2+})$, gdzie v_0 oznacza początkową szybkość reakcji, a c – całkowite (początkowe) stężenia reagentów. Ze względu na istotne znaczenie utleniania hydrazyny dla napędu raketowego warto jest poznać dalsze szczegóły mechanizmu tej reakcji, który można zapisać w postaci sekwencji dwóch etapów:



gdzie β oznacza stałą (szybko ustalającej się) równowagi kompleksowania, a k_2 jest stałą szybkości drugiego, powolnego etapu. Wystarczające dla znacznego przyspieszenia tej reakcji stężenie katalizatora może być nawet $10^4 - 10^5$ razy niższe od stężeń substratów.

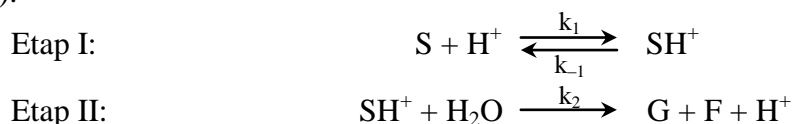
Polecenia:

- Substraty tej reakcji wchodzą w równowagi kwasowo-zasadowe z udziałem form N_2H_5^+ ($\text{pK}_{a1} = 8,07$) oraz H_2O_2 ($\text{pK}_{a1} = 11,6$).
 - Wyprowadź równanie na stężenie jonów wodorowych w roztworze zawierającym jednocześnie N_2H_4 i H_2O_2 o znanych całkowitych stężeniach (pomiń: autodysocjację wody, wpływ mocy jonowej i zastosuj ewentualnie inne, uzasadnione uproszczenia);
 - Oblicz pH (z dokładnością do 0,1 jednostki) roztworu o $c(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,03 \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,06 \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.
- Napisz równanie opisujące zależność szybkości reakcji od stężeń reagentów biorących udział w jej najwolniejszym etapie.
- Na podstawie równania z p. 2 i podanego wyżej mechanizmu wyprowadź bardziej ogólne niż $v_0 = k \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{Cu}^{2+})$ równanie kinetyczne dla badanej reakcji, wiążące jej początkową szybkość z całkowitymi (początkowymi) stężeniami wszystkich reagentów.
- Wykaż, że dla danych w zadaniu warunków eksperymentalnych ($c(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,03 \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,06 \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) można to ogólne równanie uprościć do prostszej postaci: $v_0 = k \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{Cu}^{2+})$.
- Odpowiedz na pytanie: jaka jest zależność między stałą szybkości najwolniejszego etapu (k_2) a stałą szybkości k odpowiadającej równaniu kinetycznemu $v_0 = k \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{Cu}^{2+})$?
- Badania kinetyki tej reakcji w temperaturach $T_1 = 288 \text{ K}$ i $T_2 = 308 \text{ K}$ doprowadziły do wyznaczenia stałych szybkości: $k(T_1) = 142 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ oraz $k(T_2) = 293 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$. Wyznacz energię aktywacji tego procesu (z dokładnością do 0,1 kJ/mol).

Stała gazowa $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ Stała trwałości kompleksu $\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)^{2+}$: $\log \beta = 4,2$

ZADANIE 26.**Kinetyka reakcji inwersji sacharozy**

Dogodną metodą badania kinetyki reakcji substancji optycznie czynnych może być pomiar skręcalności optycznej w funkcji czasu. Jednym z przykładów zastosowania tej metody jest badanie kinetyki dwuetapowej reakcji inwersji sacharozy (S), polegającej na jej hydrolizie w obecności katalizatora kwasowego, z utworzeniem cukrów prostych: fruktozy (F) i glukozy (G).

Polecenia:

1. Napisz wyrażenia na szybkość zmiany stężenia protonowanej formy sacharozy SH^+ (czyli na pochodną stężenia $[\text{SH}^+]$ względem czasu) dla poszczególnych, uwidocznionych na schemacie trzech reakcji (o stałych szybkości: k_1 , k_{-1} , k_2) – dla każdej reakcji z osobna.
2. Na podstawie wyrażen otrzymanych w punkcie 1. napisz równanie na szybkość zmiany stężenia protonowanej sacharozy SH^+ (czyli na pochodną stężenia $[\text{SH}^+]$ względem czasu) w powyższym dwuetapowym procesie.
3. Wykorzystując tzw. „przybliżenie stanu stacjonarnego” (polega ono na założeniu, że stężenie produktu pośredniego szybko osiąga wartość stałą i nie ulega praktycznie zmianom w czasie reakcji) i zakładając, że spełnione jest ono dla produktu pośredniego powyższego procesu, zapisz matematyczny warunek stałości stężenia $[\text{SH}^+]$, posługując się wyrażeniem wprowadzonym w punkcie 2.
4. Z równania uzyskanego w punkcie 3. wyprowadź wzór na stężenie $[\text{SH}^+]$ w funkcji stężeń użytych do reakcji substratów.
5. W przypadku zilustrowanym powyższym schematem (gdzie pierwszy etap jest etapem odwracalnym) całkowita szybkość procesu określona jest przez szybkość etapu nieodwracalnego. Napisz wyrażenie na szybkość reakcji (v) w funkcji stężeń substratów całego dwuetapowego procesu $v = f(\text{stęż. substratów})$ korzystając z wyników otrzymanych w punktach 1 – 4.
6. Gdy reakcja przebiega w rozcieńczonym wodnym roztworze, stężenie wody można traktować jako wartość stałą. Jaką uproszczoną postać przybierze wówczas wyrażenie z punktu 5.? Jaki będzie rząd badanej dwuetapowej reakcji ?
7. Określając szybkość procesu jako pochodną stężenia $[\text{S}]$ względem czasu i opierając się na wnioskach wyciągniętych w punkcie 6. napisz równanie różniczkowe na szybkość procesu inwersji sacharozy.
8. Oznaczając przez α_S , α_F , α_G – skręcalności molowe poszczególnych reagentów wyprowadź wzór na skręcalność mieszaniny reakcyjnej α . Wyraż tę skręcalność w funkcji $[\text{S}]$ i $[\text{S}_0]$ ($[\text{S}_0]$ – początkowe stężenie sacharozy).

9. Oznaczając przez α_0 – skręcalność początkową, a przez α_∞ – skręcalność końcową mieszaniny reakcyjnej (po zakończeniu reakcji) oraz wiedząc, że rozwiązanie równania różniczkowego z punktu 7. (na szybkość reakcji inwersji) ma postać:

$$-\ln \frac{[S]}{[S]_0} = kt$$

wyprowadź (opierając się na oznaczeniach z punktu 8.) równanie umożliwiające wyznaczenie stałej szybkości reakcji na podstawie pomiaru całkowitej skręcalności roztworu α w funkcji czasu.

10. Na podstawie poniższych danych dotyczących reakcji w rozcieńczonym roztworze wodnym oblicz stałą szybkości reakcji inwersji sacharozy (dla $T = 298 \text{ K}$). Czy uzyskane wyniki pomiarów są zgodne z przedstawionym wyżej mechanizmem reakcji?

| | | | | | | | |
|--------------|-------|------|------|------|-------|-------|----------|
| t [min] | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | ∞ |
| α [°] | 15,00 | 9,35 | 4,95 | 1,60 | -1,00 | -3,10 | -10,00 |

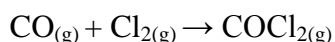
11. Oblicz czas połowicznego przereagowania $t_{1/2}$.

ZADANIE 27.

Analiza danych kinetycznych

Często zdarza się, że dostępne eksperymentalnie wielkości (np. absorbancja, ciśnienie, skręcalność optyczna) są miarą stężenia nie pojedynczego, wybranego reagentu, lecz stanowią sumę wkładów od wszystkich substancji biorących udział w reakcji. Analiza takich przypadków jest jednym z typowych problemów kinetyki chemicznej.

Reakcja syntezy fosgenu w fazie gazowej:



w temperaturze pokojowej przebiega praktycznie nieodwracalnie do końca, w kontakcie z węglem aktywnym jako katalizatorem, z szybkością obrazowaną przez następujące dane kinetyczne:

| | | | | | | | |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| t [min] | 0 | 5 | 14 | 25 | 45 | 75 | 115 |
| $p_{\text{całk}}$ [kPa] | 96,5 | 87,1 | 76,7 | 70,1 | 63,1 | 58,6 | 55,4 |

gdzie $p_{\text{całk}}$ oznacza całkowite ciśnienie panujące w układzie o stałej objętości i stałej temperaturze. Mieszanina reakcyjna zawierała początkowo jednakowe ilości moli tlenu węgla i chloru.

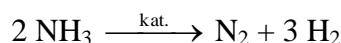
Polecenia:

- Oblicz wartości cząstkowych ciśnień tlenu węgla i chloru odpowiadające podanym wyżej czasom pomiaru. Wyniki zestaw w analogicznej tabeli.
- Zapisz ogólne równanie kinetyczne dla nieodwracalnej syntezy fosgenu i na podstawie analizy wyników z pkt. a) wyznacz (dowolną metodą) całkowity rząd tej reakcji i jej stałą szybkości (podaj miano!).
- Wyznacz czas połowkowy przemiany (z dokładnością do 1 s) dla podanego w zadaniu wyjściowego składu mieszaniny. Czy dla innych początkowych ciśnień substratów byłyby on inny? Odpowiedź uzasadnij.

ZADANIE 28.**Kinetyka i mechanizm reakcji na stałych katalizatorach**

Reakcje na stałych katalizatorach są podstawą wielu ważnych procesów technologicznych stosowanych obecnie na wielką skalę w przemyśle chemicznym. Należą do nich m. in. krawing i reforming produktów destylacji ropy naftowej, procesy utleniania i uwodorniania. Mechanizm tych przemian zwykle jest złożony i opiera się na wstępnej adsorpcji substratów na powierzchni katalizatora. O kinetyce reakcji katalitycznej (podobnie jak i innych reakcji wieloetapowych) decyduje szybkość etapu najwolniejszego.

A. Amoniak ulega rozkładowi na pierwiastki na stałym katalizatorze zgodnie z równaniem:



W najwolniejszym etapie procesu bierze udział zaadsorbowana forma substratu, którą możemy przedstawić jako $\text{NH}_3\text{-M}_{\text{akt}}$ (M_{akt} – miejsce aktywne katalizatora), a szybkość reakcji rozkładu jest wprost proporcjonalna do stopnia pokrycia powierzchni katalizatora amoniakiem.

Polecenia:

1. Podaj wyrażenie na szybkość tej reakcji (równanie kinetyczne) w postaci $v = k \cdot f(p_{\text{NH}_3})$ w warunkach pomijalnej adsorpcji produktów i wysokich ciśnień amoniaku.
2. Określ rząd reakcji dla podanych wyżej warunków.

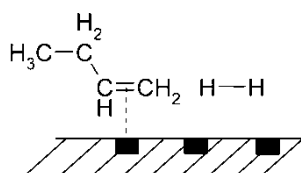
Przyjmij, że do opisu adsorpcji amoniaku można zastosować model Langmuir'a.

B. W szczególnych przypadkach adsorpcja może mieć charakter dysocjacyjny. Oznacza to, że cząsteczka wiążąc się z powierzchnią katalizatora ulega rozpadowi na izolowane fragmenty, np. dwuatomowa cząsteczka dysocjuje homolitycznie a tworzące ją atomy wiążą się z miejscami aktywnymi katalizatora niezależnie. Wodór może ulegać adsorpcji dysocjacyjnej na niektórych katalizatorach. Ma to znaczenie w wielu reakcjach uwodorniania.

Polecenia:

1. Napisz równanie opisujące adsorpcję dysocjacyjną wodoru.
2. Podaj wyrażenie na stałą równowagi adsorpcji K_d .
3. Wyprowadź wyrażenie na równowagowy stopień pokrycia atomowym wodorem $\theta_{\text{H}} = f(p_{\text{H}_2})$

C. Na poniższym rysunku przedstawiono schematycznie pierwszy etap kilkuetapowego mechanizmu uwodorniania but-1-enu.



Etap 1. Adsorpcja but-1-enu zachodząca w wyniku oddziaływania elektronów π z miejscem aktywnym katalizatora.

Polecenia:

1. Zaproponuj pozostałe etapy w analogicznej formie i właściwej kolejności. Załóż, że wodór ulega adsorpcji dysocjacyjnej.
2. Wyjaśnij powstawanie but-2-enów jako produktów ubocznych. (wskazówka: reakcja uwodorniania but-1-enu jest odwracalna).