

## Подготовительный вариант.

### Задача 1.

Определите энтальпию активации гидролиза карбамида в воде при 328 К, если константы скорости этой реакции при 323 и 353 К, соответственно, равны  $0.58 \cdot 10^{-5}$  и  $0.26 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ . Какой порядок имеет реакция гидролиза? Объясните свое решение. (3 балла).

#### Решение.

Размерность константы скорости подсказывает, что гидролиз рассматривается как реакция псевдопервого порядка. По-видимому, реакция исследовалась в условиях, когда концентрация воды значительно превышала концентрацию карбамида и зависимости константы скорости от концентрации нет.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right); E_A = -\frac{R \times \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{3,8 \times 8,314 \times 353 \times 323}{30} = 120,2 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$E_A = \Delta H^{\ominus, \ddagger} + RT; \Delta H^{\ominus, \ddagger} = 120,2 - 8,314 \times 0,328 = 117,3 \text{ kJmol}^{-1}$$

Обратите внимание: предполагается, что опытная (аррениусовская) энергия активации не зависит от температуры, а энтальпия активации от температуры зависит!

### Задача 2.

Оцените теплоемкость активации, т.е.  $\Delta c_p^{\ddagger}$  реакции превращения реагентов в активированный комплекс,  $A + B \rightarrow AK^{\ddagger}$ , где А и В – атомы. Все участники превращения – идеальные газы. Зависит ли такое  $\Delta c_p^{\ddagger}$  от температуры? (3 балла).

#### Решение.

Теплоемкость активации,  $\Delta c_p^{\ddagger}$  равна

$$\Delta c_p^{\ddagger} = c_{p, AK}^{\ddagger} - c_{p, A} - c_{p, B} = c_{V, AK}^{\ddagger} - c_{V, A} - c_{V, B} - R = \Delta c_V^{\ddagger} - R$$

Мы использовали формулу  $c_p = c_V + R$  для всех участников реакции.

Теперь используем закон равнораспределения для подсчета  $c_V$  всех участников реакции. У активированного комплекса 3 степени свободы поступательного движения и две – вращательного, у каждого из реагентов – 3

степени свободы поступательного движения. Колебательных степеней свободы у участников реакции нет. Следовательно,

$$\Delta c_p^\ddagger = \Delta c_v^\ddagger - R = \frac{1}{2}R \times (3 + 2 - 3 - 3) - R = -\frac{3}{2}R$$

Видно, что  $\Delta c_p^\ddagger$  в нашем приближении не зависит от температуры.

### Задача 3.

При освещении газовой смеси  $CO + Cl_2$  светом с длиной волны 400 нм было получено 0,1 кг фосгена по реакции  $CO + Cl_2 = COCl_2$ . Количество поглощенного света (энергия) равно 300 Дж. Рассчитайте квантовый выход реакции. (4 балла).

### Решение

Рассчитаем частоту колебания

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8}{400 \times 10^{-9}} = 0,75 \times 10^{15} \text{ сек}^{-1}$$

Определим энергию одного кванта

$$E_1 = h\nu = 6,6 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 0,75 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} = 4,95 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Считаем теперь число поглощенных квантов

$$n_{h\nu} = \frac{E}{E_1} = \frac{300 \text{ J}}{4,95 \times 10^{-19} \text{ J}} = 6,06 \times 10^{20}$$

Число образовавшихся молекул фосгена равно

$$n_{mol} = \frac{m}{M_1} N_A = \frac{100 \text{ g}}{99 \text{ g}} \times 6,03 \times 10^{23} = 6,1 \times 10^{23}$$

Квантовый выход равен

$$\frac{n_{mol}}{n_{h\nu}} = \frac{6,1 \times 10^{23}}{6,06 \times 10^{20}} = 10^3$$

#### Задача 4.

Оцените стерический фактор для бимолекулярной реакции  $2\text{ClO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ . Активированный комплекс считайте нелинейной частицей. Считайте вращательные суммы по состоянию в расчете на одну степень свободы равными 100, а колебательные – равными 10 в расчете на одно колебание. Оцените константу скорости реакции при 700 К, если энергия активации ТАС равна 5 кДж моль<sup>-1</sup>,  $Z_0 = 2.8 \cdot 10^{11} \text{ М}^{-1}\text{сек}^{-1}$  при 300К. (4 балла).

#### Решение.

Константу скорости можно оценить с помощью формулы ТАС

$$k(700) = Z_0(700) \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \times P$$

Оценка стерического фактора проводится по стандартной формуле:

$$P \approx \frac{Q_{вр, АК} \times Q_{кол, АК}^5}{Q_{вр, ClO}^2 \times Q_{вр, ClO}^2 \times Q_{кол, ClO} \times Q_{кол, ClO}} = \frac{100 \times 10^5}{10^8 \times 10^2} = 10^{-3}$$

У активированного комплекса 5 колебательных сумм, у каждой молекулы – реагента – по одной.

Теперь рассчитаем константу

$$k(700) = Z_0(300) \times \left(\frac{700}{300}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_A}{RT}} \times P = 2,8 \times 10^{11} \times 1,5 \times e^{-\frac{5000}{8,314 \times 700}} \times P =$$
$$2,8 \times 10^{11} \times 1,5 \times 0,42 \times 10^{-3} = 1,8 \times 10^8 \text{ М}^{-1}\text{сек}^{-1}$$

#### Задача 5.

Экспериментальная энергия активации мономолекулярной реакции изомеризации в растворе при 300К равна 50 кДж моль<sup>-1</sup>. Энтропия самой химической реакции равна 15 Дж моль<sup>-1</sup> град<sup>-1</sup>. Опираясь на эти экспериментальные данные, попробуйте оценить константу скорости реакции изомеризации при 300К сверху и снизу. Опишите все дополнительные предположения, которые вы сделали.

#### Решение.

Запишем уравнения термодинамического варианта ТАК для мономолекулярной реакции при 300 К:

$$k = \frac{k_B T}{h} \times e^{-\frac{\Delta H^{0,\ddagger}}{RT}} e^{\frac{\Delta S^{0,\ddagger}}{R}} = 6,3 \times 10^{12} \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \times e \times e^{\frac{\Delta S^{0,\ddagger}}{R}} = 6,3 \times 10^{12} \times 2,1 \times 10^{-9} \times 2,7 \times e^{\frac{\Delta S^{0,\ddagger}}{R}} = 3,6 \times e^{\frac{\Delta S^{0,\ddagger}}{R}} \times 10^4 \text{ c}^{-1}$$

Мы использовали соотношение

$$E_A = \Delta H^{0,\ddagger} + RT$$

Нужно теперь оценить энтропию активации.

В мономолекулярной реакции изомеризации реагент, активированный комплекс и продукт – одна и та же частица, но с разной структурой. У АК нет одной частоты колебания. При комнатной температуре можно предположить, что колебательная сумма по состоянию равна единице. Можно предположить, что активированный комплекс «похож» на молекулу реагента (ранний АК). В этом случае энтропия активации равна нулю. Второй вариант - активированный комплекс «похож» на молекулу продукта (поздний АК). Тогда энтропия активации должна совпасть с энтропией реакции в целом. Итак, возможны две оценки

$$\Delta S^{0,\ddagger} = 0, \quad k = 3,6 \times 10^4 \text{ сек}^{-1},$$

$$\Delta S^{0,\ddagger} = 15 \text{ Дж моль}^{-1}, \quad k = 3,6 \times 10^4 \times 6,1 \text{ сек}^{-1} = 2,2 \times 10^5 \text{ сек}^{-1}$$

Дополнительно использовано предположение, что энтальпия и энтропия активации не зависят от температуры. Иначе нельзя связать энтальпию активации с экспериментальной энергией активации.