Комплект заданий для текущей и промежуточной аттестации

по дисциплине *физическая химия*
(наименование дисциплины)

Дидактическая единица: «Поверхностные явления. Адсорбция»

1. Поверхностное натяжение водного раствора изовалериановой кислоты молярной концентрации 0,0312 моль/л при 15°С равно $57{,}5\cdot10^{-3}$ Н/м. Определите адсорбцию изовалериановой кислоты на поверхности раствора, если поверхностное натяжение воды равно $73{,}49\cdot10^{-3}$ Н/м.

2. Вычислите площадь, приходящуюся на молекулу стеариновой кислоты, и толщину (L) покрывающей поверхность воды, если известно, что $0{,}1\cdot10^{-6}$ кг стеариновой кислоты покрывает поверхность воды, равную $5\cdot10^{-2}$ м^2. Молекулярная масса стеариновой кислоты равна 284, плотность $0{,}85\cdot10^{3}$ кг/м^3.

3. При какой концентрации поверхностное натяжение валериановой кислоты будет равно 52,1 мДж/м^2, если при 273 К коэффициенты уравнения Шишковского следующие: $a = 14{,}72\cdot10^{-3}$, $b = 10{,}4$?

4. Определите адсорбцию октиламина на поверхности миллимолярного раствора, если поверхностное натяжение воды $7{,}42\cdot10^{-2}$ Н/м, а поверхностное натяжение раствора равно $5{,}7\cdot10^{-2}$ Н/м.

5. Определите поверхностную активность пеларгоновой кислоты ($C_8H_{17}COOH$) для раствора, содержащего 50 мг/л, если адсорбция равна $7{,}3\cdot10^{-6}$ моль/м^2.

6. Определите адсорбцию при 10°С для раствора пеларгоновой кислоты молярной концентрации $3{,}16\cdot10^{-5}$ моль/л, если поверхностное натяжение раствора равно $57\cdot I0^{-3}$ Н/м, а поверхностное натяжение воды при этой температуре равно $74{,}22\cdot10^{-3}$ Н/м.

7. Поверхностное натяжение 10% водного раствора соляной кислоты (ρ = 1,1 г/см^3) при 20°С равно $83\cdot10^{-3}$ Н/м. Определите адсорбцию соляной кислоты на поверхности раствора и сделайте вывод о поверхностной активности соляной кислоты. Поверхностное натяжение воды при 20°С равно $72{,}8\cdot10^{-3}$ Н/м.

8. Поверхностное натяжение водного раствора гидроксида натрия массовой долей 20% при 20°С равно $85{,}8\cdot10^{-3}$ Н/м. Определите адсорбцию на поверхности раствора и сделайте вывод о поверхностной активности гидроксида натрия. Поверхностное натяжение воды при 20°С равно $72{,}75\cdot10^{-3}$ Н/м, а плотность раствора NaOH равна 1,219 г/см^3.

9. Вычислите площадь, приходящуюся на молекулу некоторой высшей жирной карбоновой кислоты, и толщину (L) покрывающей поверхность воды, если известно, что $2\cdot10^{-5}$ кг, этой кислоты покрывает поверхность воды, равную 10 м^2. Молекулярная масса карбоновой кислоты равна 284, плотность $0{,}85\cdot10^{3}$ кг/м^3.

10. Определите длину молекулы изоамилового спирта и площадь, занимаемую ею на поверхности раздела раствор/воздух, если предельная адсорбция $\Gamma_\infty = 50\cdot10^{-10}$ кмоль/м^3, а плотность изоамилового спирта равна 780 кг/м^3.

11. Определите длину молекулы пеларгоновой кислоты ($C_8H_{17}COOH$) на поверхности раздела раствор/воздух, если площадь, занимаемая молекулой в поверхностном слое, равна $4\cdot10^{-20}$ м^2. Плотность пеларгоновой кислоты 860 кг/м^3.

12. Рассчитайте площадь, приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое фенола на поверхности его водного раствора, если предельная адсорбция Γ_∞ равна $6 \cdot 10^{-10}$ кмоль/м^2.

13. Предельная адсорбция изопропилового спирта равна $7 \cdot 10^{-10}$ моль/см^2, его плотность равна 0,81 г/см^3. Определите толщину адсорбционного слоя и площадь, занимаемую молекулой на поверхности.

14. Вычислите площадь адсорбированной молекулы олеиновой кислоты ($C_{11}H_{33}COOH$), если известно, что для образования монослоя площадью $6 \cdot 10^{-2}$ м^2 необходимо 0,3 мг кислоты.

15. Раствор пальмитиновой кислоты ($C_{16}H_{32}O_2$) в бензоле содержит 4,24 г/л кислоты. После нанесения раствора на поверхность воды бензол испарился, а пальмитиновая кислота образует мономолекулярную пленку. Какой объём раствора кислоты в бензоле требуется, чтобы покрыть мономолекулярным слоем поверхность, равную 500 см^2. Площадь молекулы пальмитиновой кислоты в монослое равна $21 \cdot 10^{-20}$ м^2.

16. При 293 К и концентрации пропионовой кислоты 0,1 моль/л коэффициенты уравнения Шишковского $a = 12{,}8 \cdot 10^{-3}$; $b = 7{,}16$. Определите адсорбцию (Г) и поверхностную активность $d\sigma/dc$.

17. Предельная адсорбция валериановой кислоты равна $4 \cdot 10^{-6}$ моль/м^2. Рассчитайте коэффициенты уравнения Шишковского, если известно, что концентрация кислоты 4 моль/л при 293 К. Снижение поверхностного натяжения ($\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$) составляет 2 моль/м^2.

18. Гексадеканол $C_{16}H_{33}OH$ используется для покрытия поверхности водоёмов в целях уменьшения испарения воды. Площадь молекулы спирта равна $2 \cdot 10^{-19}$ м^2. Сколько граммов спирта необходимо для покрытия мономолекулярной плёнкой площади в 10 акров (40 000 м^2)?

19. Сколько молекул брома поглощается одним квадратным метром поверхности, если 1 кг угля, имеющего поверхность 460 м^2, поглощает 0,5 мг брома?

20. Рассчитайте адсорбцию азота (в м^3/кг) на слюде при 90 К по уравнению Лэнгмюра, если давление азота равно 670 Па, $\Gamma_\infty = 0{,}0385$ м^3/кг, а $b = 847$.

21. Определите адсорбцию уксусной кислоты на животном угле при 25°С, если равновесная молярная концентрация кислоты равна 0,062 моль/л; $a = 0{,}155$ моль/кг, $1/n = 0{,}42$.

22. Определите константу адсорбционного равновесия для адсорбции азота на слюде, описывающейся изотермой Лэнгмюра, по следующим данным: $\Gamma_\infty = 0{,}0385$ м^3/кг; $\Gamma = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$ м^3/кг; $p(N_2) = 670$ Па.

23. Определить удельную поверхность активированного угля по следующим данным: $\Gamma_\infty = 2{,}65$ моль/кг; площадь поперечного сечения адсорбирующихся молекул (амиловый спирт) равна $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ м^2.

24. Площадь поверхности 1 см^3 угля равна 1000 мм^2. Какой объём аммиака при нормальных условиях может адсорбировать 125 см^3 угля, если его поверхность покрыта монослоем аммиака. Считайте, что поперечное сечение молекулы аммиака представляет квадрат с длиной стороны $2 \cdot 10^{-8}$ см и что при полном заполнении поверхности молекулы касаются друг друга.

25. Вычислите удельную поверхность катализатора, если для образования монослоя молекул на нём должно адсорбироваться 0, l $м^3$/кг азота (н. у.). Площадь молекулы азота в монослое равна $16{,}2 \cdot 10^{-20}$ $м^2$.

26. Вычислите удельную поверхность катализатора, если 25 л аммиака адсорбируется на 100 г катализатора. Площадь молекулы аммиака в монослое $4{,}5 \cdot 10^{-19}$ $м^2$.

27. Какой объём воздуха может быть очищен от паров бензина до остаточного содержания их $1 \cdot l0^{-4}$ кг/$м^3$ пропусканием его через адсорбер, заполненный 1660 кг активированного угля, если начальное содержание бензина в воздухе 0,02 кг/$м^3$, а адсорбция бензина углём (Г) равна 0,25 кг/кг. Сколько бензина будет возвращено производству?

28. Водород для синтеза аммиака очищается от оксида азота (II) адсорбцией его на цеолите (СаА) при –40°С и 2 МПа. Определите адсорбцию оксида азота (II) на цеолите (адсорбционную активность цеолита – Г (кг/кг)), если 1 т цеолита полностью очищает 270000 $м^3$ водорода, содержащего 0,67 г/$м^3$ оксида азота (II).

29. Определите, сколько микропор приходится на 1 кг активированного угля, учитывая, что микропоры имеют цилиндрическую форму (d = 1,2 нм, h = 1,7 нм), а удельный объём микропор составляет $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ $м^2$/кг.

30. Сколько литров аммиака при 273 К и 1 атм может адсорбироваться на поверхности 25 г активированного угля, если образуется мономолекулярный слой? Поверхность 1 г угля примите равной 950 $м^2$. Диаметр молекулы 3 Å. *Ответ:* V = 12,5 л.

31. Вычислите площадь поверхности катализатора, 1 г которого при образовании монослоя адсорбирует при н. у. 83 $см^3$ азота. Примите, что эффективная площадь, занятая молекулой азота, равна $16{,}2 \cdot 10^{-20}$ $м^2$.

32. Найдите степень заполнения поверхности аэросила при адсорбции натриевой соли бензилпенициллина из растворов концентрации 0,004, 0,0075 и 0,011 М, если адсорбция описывается уравнением Ленгмюра с константой адсорбционного равновесия 790 $М^{-1}$.

33. Давление при адсорбции некоторого количества CH_4 1 г древесного угля равно 42 Торр при 313 К и 261 Торр при 363 К. Вычислите теплоту адсорбции при данной степени заполнения.

34. При адсорбции этана на поверхности графитированной сажи степень заполнения θ = 0,5 достигается при следующих значениях температуры и давления: 173 К, 2,15 Торр и 188 К, 7,49 Торр. Найдите изостерическую теплоту адсорбции.

35. Определите энтальпию адсорбции окиси азота на фториде бария, если для адсорбции 4 $см^3$ газа при 233 К необходимо создать давление 40,7 Торр, а при 273 К – 206,5 Торр.

36. В 200 мл 0,12 М раствора NaOH ввели 5 г катионита КУ-1 в Н-форме. После установления равновесия отфильтровали 100 мл раствора, для нейтрализации которого потребовалось 20 мл 0,12 М раствора HCl. Определите полную обменную емкость катионита.

37. Для определения обменной ёмкости эспатита, находящегося в Са-форме, к 2 г эспатита добавили 25 мл 0,1 М раствора NaOH. После установления равновесия раствор оттитровали 0,008 М соляной кислоты. На титрование израсходовано 15,7 мл кислоты. Определите обменную ёмкость эспатита.

38. Сколько граммов никеля останется в растворе, если через колонку, заполненную 10 г

катионита, пропустили 500 мл 0,05 М раствора соли никеля? Полная динамическая ёмкость в данных условиях разделения равна $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ моль/г.

39. Полная объёмная ёмкость катионита КУ-2-8 в Na-форме равна 4,8 моль/кг. Определите предельно возможную массу ионов бария (II), которую может сорбировать из соответствующих растворов данный ионит массой 20 г.

40. Катионит массой 15 г в Na-форме сорбирует 8 г ионов меди. Определите ПОЕ катионита
.

41. Через колонку, содержащую 50 $см^3$ катионита с плотностью 1,8 $г/см^3$, имеющего динамическую обменную ёмкость (выраженную в количестве вещества эквивалента 0,5 моль/кг), пропускается вода, имеющая жёсткость 6,1 ммоль/л. Какой объём воды можно пропустить через колонку (до полного умягчения воды)?

42. Полная объёмная ёмкость анионита в Cl-форме равна 4,2 моль/кг. Рассчитайте предельно возможную массу золота, которая сорбируется 1 кг ионита из раствора тетрахлоридаурата натрия.

43. К 300 мл раствора 0,15 моль/л гидроксида аммония добавили 5 г катионита в Н-форме. После установления равновесия оттитровали 100 мл полученного раствора 0,1 М соляной кислотой объёмом 29 мл. Определите полную обменную ёмкость (ПОЕ, моль/г) катионита.

44. Через колонку объёмом 0,27 $м^3$, заполненную катионитом КУ-2-8, пропускали в течение 16 часов воду с жёсткостью 13 $моль/м^3$ и объёмной скоростью 8 $м^3$/час. Определите рабочую ёмкость поглощения КУ-2-8.

45. Какую массу катионита КУ-2 с рабочей ёмкостью поглощения 2,2 моль/кг нужно взять для обеспечения беспрерывной двадцатидневной работы фильтров производительностью 70000 $м^3$ воды в год? Средняя жёсткость воды равна 6,1 ммоль/л.

Дидактическая единица: «Химическая кинетика и катализ»

1. Напишите систему кинетических уравнений для реакции, протекающей по механизму:

$$A + 2B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 3C,$$

$$2A + C \underset{k_3}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} 4D,$$

$$2C + B \underset{k_{-3}}{\overset{}{\rightleftarrows}} 2E.$$

2. Напишите систему кинетических уравнений для реакции, протекающей по механизму:

$$2A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 3C,$$

$$2C + A \underset{k_{-2}}{\overset{}{\rightleftarrows}} 2D + C,$$

k_3

$$2C + D \underset{k_{-3}}{\overset{}{\rightleftarrows}} 2P.$$

3. Напишите систему кинетических уравнений для реакции, протекающей по механизму:

$$2A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 3C,$$

$$2A + C \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} 4D,$$

$$2C + B \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} 2E.$$

4. Напишите систему кинетических уравнений для реакции, протекающей по механизму:

$$X + 2B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 3C,$$

$$C + 2A \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} 3B,$$

$$3X \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} 2B + A.$$

5. Константы скорости прямой и обратной реакции равны 2,2 л/(моль·с) и 3,8 л/(моль·с). По каким из перечисленных ниже механизмов могут протекать эти реакции:

а) A + B ⇄ D;
б) A + B ⇄ 2D;
в) A ⇄ B + D;
г) 2A ⇄ B;
д) A ⇄ B;
е) A ⇄ 2B.

Ответ поясните.

6. В реакции второго порядка A + B → 2D начальные концентрации веществ A и B равны соответственно 0,5 и 1,5 моль/л. Во сколько раз скорость реакции при [A] = 0,2 моль/л меньше начальной скорости.

7. В некоторый момент времени скорость сгорания циклогексана в избытке кислорода равна 0,350 моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$. Чему равны скорость образования CO_2 и скорость расходования кислорода в этот момент?

8. Окисление сульфата железа (II) перманганатом калия описывается ионным уравнением: $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$. В некоторый момент времени скорость образования иона Mn^{2+} составила 0,213 моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$. Чему равны скорость образования Fe^{3+} и скорость расходования H^+ в этот момент?

9. Реакция разложения 2HI → H_2 + I_2 имеет второй порядок с константой скорости $k = 5{,}95 \cdot 10^{-6}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Вычислите скорость реакции при давлении иодоводорода 1 бар и температуре 600 К.

10. Скорость реакции второго порядка A + B → D равна $2{,}7\cdot10^{-7}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$ при концентрациях веществ A и B, соответственно $3{,}0\cdot10^{-3}$ и 2,0 моль·л$^{-1}$. Рассчитайте константу скорости.

11. В реакции второго порядка A + B → 2D начальные концентрации веществ A и B равны по 1,5 моль·л$^{-1}$. Скорость реакции равна $2{,}0\cdot10^{-4}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$ при [A] = 1,0 моль·л$^{-1}$. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при [B] = 0,2 моль·л$^{-1}$.

12. В реакции второго порядка A + B → 2D начальные концентрации веществ A и B равны, соответственно, 0,5 и 2,5 моль·л$^{-1}$. Во сколько раз скорость реакции при концентрации [A] = 0,1 моль·л$^{-1}$ меньше начальной скорости?

13. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{137}Cs, который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии, составляет 29,7 года. Через какое время количество этого изотопа составит менее 1% от исходного?

14. Изотоп иод-131, который применяют для лечения некоторых опухолей, имеет период полураспада 8,1 сут. Какое время должно пройти, чтобы количество радиоактивного иода в организме больного уменьшилось в 100 раз?

15. Хлорид натрия-24 используют для изучения натриевого баланса живых организмов. Образец содержит 0,050 мг натрия-24. Через 24,9 ч содержание натрия-24 уменьшилось до 0,016 мг. Рассчитайте период полураспада натрия-24.

16. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{90}Sr, который попадает в атмосферу при ядерных испытаниях, составляет 28,1 года. Предположим, что организм новорожденного ребенка поглотил 1,00 мг этого изотопа. Сколько стронция останется в организме через *а*) 18 лет, *б*) 70 лет, если считать, что он не выводится из организма?

17. Константа скорости для реакции первого порядка $SO_2Cl_2 = SO_2 + Cl_2$ равна $2{,}2\cdot10^{-5}$ с$^{-1}$ при 320 °C. Какой процент SO_2Cl_2 разложится при выдерживании его в течение 2 ч при этой температуре?

18. Константа скорости реакции первого порядка $2N_2O_{5(г)} \rightarrow 4NO_{2(г)} + O_{2(г)}$ при 25 °C равна $3{,}38\cdot10^{-5}$ с$^{-1}$. Чему равен период полураспада N_2O_5? Чему будет равно давление в системе через: *а*) 1 мин, *б*) 10 мин, если начальное давление было равно 500 Торр.

19. Гидролиз некоторого гормона – реакция первого порядка с константой скорости 0,125 лет$^{-1}$. Чему станет равна концентрация 0,0100 М раствора гормона через 1 месяц? Рассчитайте период полураспада гормона.

20. Константа скорости реакции первого порядка $5{,}69\cdot10^{-3}$ с$^{-1}$ при 25 °C. Начальная концентрация вещества составляет 0,562 моль·л$^{-1}$. Определите: *а*) период полураспада; *б*) среднее время жизни молекул; *в*) время распада в 10 раз; *г*) время полного разложения (концентрация – меньше 0,1% от исходной); *д*) концентрацию вещества через 1 ч.

21. В реакции 1-го порядка время полураспада вещества A составляет 10 лет. В реакционный сосуд ввели некоторое количество вещества. Измерения его концентрации показали, что за время от 30 до 35 мин после начала опыта распалось $2{,}0\cdot10^{10}$ частиц. Сколько частиц было в сосуде в начале опыта?

22. Разложение иодоводорода $HI_{(г)} = 1/2\ H_{2(г)} + 1/2\ I_{2(г)}$ на золотой поверхности – реакция нулевого порядка. За 1,00 с концентрация иодоводорода уменьшилась с 0,335 М до 0,285 М. Рассчитайте константу скорости и период полураспада при начальной концентрации иодоводорода 0,400 М.

23. Реакция $CH_3CH_2NO_2 + OH^- \rightarrow H_2O + CH_3CHNO_2^-$ имеет второй порядок и константу скорости k = 39,1 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$ при 0 °С. Был приготовлен раствор, содержащий 0,004 М нитроэтана и 0,005 М NaOH. Через какое время прореагирует 90% нитроэтана?

24. Константа скорости рекомбинации ионов H^+ и $ФГ^-$ (фенилглиоксинат) в молекулу НФГ при 298 К равна $k = 10^{11,59}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Рассчитайте время, в течение которого реакция прошла на 99,999%, если исходные концентрации обоих ионов равны 0,001 моль·л$^{-1}$.

25. Скорость окисления бутанола-1 хлорноватистой кислотой не зависит от концентрации спирта и пропорциональна $[HClO]_2$. За какое время реакция окисления при 298 К пройдет на 90%, если исходный раствор содержал 0,1 моль·л$^{-1}$ HClO и 1 моль·л$^{-1}$ спирта? Константа скорости реакции равна k = 24 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$.

26. При определенной температуре 0,01 М раствор этилацетата омыляется 0,002 М раствором NaOH на 10% за 23 мин. Через сколько минут он будет омылен до такой же степени 0,005 М раствором KOH? Считайте, что данная реакция имеет второй порядок, а щелочи диссоциированы полностью.

27. Щелочной гидролиз этилацетата – реакция второго порядка с константой скорости k = 0,084 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ при 25 °С. Взят 1 л 0,05 М раствора этилацетата. Какое время понадобится для образования 1,15 г этанола при исходной концентрации щелочи:
а) $[OH^-]_0$ = 0,05 М; *б*) $[OH^-]_0$ = 0,1 М?

28. Энергия активации реакции, приводящей к скисанию молока, равна 75 кДж·моль$^{-1}$. При температуре 21°С молоко скисает за 8 ч. Как долго можно хранить молоко в холодильнике при температуре 5°С? Время скисания можно принять обратно пропорциональным константе скорости.

29. В необратимой реакции первого порядка за 20 мин при 125°С степень превращения исходного вещества составила 60%, а при 145°С такая же степень превращения была достигнута за 5,5 мин. Найдите константы скорости и энергию активации данной реакции.

30. 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$^{-1}$?.

31. Реакция первого порядка при температуре 25°С завершается на 70% за 15 мин. При какой температуре реакция завершится на 50% за 15 мин, если энергия активации равна 50 кДж·моль$^{-1}$?

32. Константа скорости реакции первого порядка равна $4{,}02\cdot10^{-4}$ с$^{-1}$ при 393 К и $1{,}98\cdot10^{-3}$ с$^{-1}$ при 413 К. Рассчитайте предэкспоненциальный множитель для этой реакции.

33. Для газофазной реакции $HI + CH_3I \rightarrow CH_4 + I_2$ энергия активации равна 140 кДж·моль$^{-1}$. Константа скорости при 227°С равна $3{,}9\cdot10^{-3}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Рассчитайте константу скорости при 310°С. При какой температуре константа скорости будет равна $1{,}0\cdot10^{-3}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$?

34. Для реакции $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ константа скорости при температуре 683 К равна 0,0659 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$, а при температуре 716 К – 0,375 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 700 К.

35. Для реакции $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ константа скорости при температуре 986 К равна 6,72 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$, а при температуре 1165 К – 977,0 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 1053,0 К.

36. Трихлорацетат-ион в ионизирующих растворителях, содержащих H^+, разлагается по уравнению $H^+ + CCl_3COO^- \rightarrow CO_2 + CHCl_3$. Стадией, определяющей скорость реакции, является мономолекулярный разрыв связи C–C в трихлорацетат-ионе. Реакция протекает по первому порядку, и константы скорости имеют следующие значения: $k = 3{,}11 \cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$ при 90°C, $k = 7{,}62 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$ при 80°C. Рассчитайте: *а*) энергию активации, *б*) константу скорости при 60°C.

37. Раскручивание двойной спирали ДНК – реакция первого порядка с энергией активации 420 кДж·моль$^{-1}$. При 37°C константа скорости равна $4{,}90 \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$. Рассчитайте период полупревращения ДНК при 37 и 40°C.

38. Для реакции $CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ константа скорости при температуре 282,6 К равна 2,307 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$, а при температуре 318,1 К – 21,65 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 343 К.

39. Для реакции $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ константа скорости при температуре 298,2 К равна 0,765 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$, а при температуре 328,2 К – 35,5 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 313,2 К.

40. Для обратимой реакции первого порядка

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

константа равновесия $K = 10$, а $k_1 = 0{,}2$ с$^{-1}$. Вычислите время, при котором концентрации веществ A и B станут равными, если начальная концентрация вещества B равна 0.

41. В необратимой реакции первого порядка за 20 мин при 125°C степень превращения исходного вещества составила 60%, а при 145°C такая же степень превращения была достигнута за 5,5 мин. Найдите константы скорости и энергию активации данной реакции.

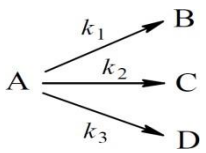
42. Константа скорости прямой реакции $NH_4SCN \rightleftarrows (NH_2)_2CS$ при 25 °C равна $7{,}66 \cdot 10^{-7}$ мин$^{-1}$. Константа равновесия при этой температуре равна 1,30. В начальный момент времени присутствует только роданид аммония. Определите время, за которое прореагирует 40% исходного вещества.

43. Константа скорости прямой реакции *цис-транс*-изомеризации бутена-2 при 417 °C равна $8{,}52 \cdot 10^{-7}$ с$^{-1}$. Константа равновесия при этой температуре равна 1,14. В начальный момент времени присутствует только *цис*-изомер. Определите время, за которое прореагирует 30% бутена-2.

44. В системе протекают две параллельные реакции:

$$A + B \rightarrow \text{продукты } (k_1),$$
$$A + C \rightarrow \text{продукты } (k_2).$$

Отношение $k_1/k_2 = 7$. Начальные концентрации веществ B и C одинаковы. К моменту времени t прореагировало 50% вещества B. Какая часть вещества C прореагировала к этому моменту?



45. Реакция разложения вещества А может протекать параллельно по трем направлениям:

Концентрации продуктов в смеси через 5 мин после начала реакции были равны: [B] = 3,2 моль·л$^{-1}$, [C] = 1,8 моль·л$^{-1}$, [D] = 4,0 моль·л$^{-1}$. Определите константы скорости k_1 – k_3, если период полураспада вещества А равен 10 мин.

46. Изотоп ^{214}Bi претерпевает превращения по двум параллельным реакциям: с β^- -излучением (99,96 %) и α-излучением (0,04 %). Определите константы скорости каждого из процессов, если период полураспада Bi равен 19,7 мин.

47. Нуклид ^{227}Ac претерпевает превращения по двум параллельным реакциям: с β^- -излучением (98,6 %) и α-излучением (1,4 %). Определите константы скорости каждого из процессов, если период полураспада Ac равен 21,6 лет.

48. Дана кинетическая схема дегидрирования этана:

$$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3\cdot \quad (k_1),$$
$$CH_3\cdot + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5\cdot \quad (k_2),$$
$$C_2H_5\cdot \rightarrow H\cdot + C_2H_4 \quad (k_3),$$
$$H\cdot + C_2H_5\cdot \rightarrow C_2H_6 \quad (k_4).$$

Используя приближение стационарных концентраций, получите выражение для скорости образования этилена.

49. Химическая реакция $2C_2H_6 \rightarrow C_4H_{10} + H_2$ протекает по следующему механизму:

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_5\cdot + H\cdot \quad (k_1),$$
$$H\cdot + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5\cdot + H_2 \quad (k_2),$$
$$C_2H_5\cdot + C_2H_6 \rightarrow C_4H_{10} + H\cdot \quad (k_3),$$
$$2C_2H_5\cdot \rightarrow C_4H_{10} \quad (k_4).$$

Используя метод стационарных концентраций, получите выражение для скорости образования бутана.

50. Реакция разложения бормметана $2CH_3Br \rightarrow C_2H_6 + Br_2$ может протекать по следующему механизму:

$$CH_3Br \rightarrow CH_3\cdot + Br\cdot \quad (k_1),$$
$$CH_3\cdot + CH_3Br \rightarrow C_2H_6 + Br\cdot \quad (k_2),$$
$$Br\cdot + CH_3Br \rightarrow CH_3\cdot + Br_2 \quad (k_3),$$
$$2CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6 \quad (k_4).$$

Используя метод стационарных концентраций, найдите выражение для скорости образования этана.

51. Дана кинетическая схема радикального хлорирования тетрахлорэтилена в растворе CCl_4:

$$Cl_2 \rightarrow 2Cl\cdot \quad (k_1),$$
$$Cl\cdot + C_2Cl_4 \rightarrow C_2Cl_5\cdot \quad (k_2),$$
$$C_2Cl_5\cdot + Cl_2 \rightarrow Cl\cdot + C_2Cl_6 \quad (k_3),$$
$$2C_2Cl_5\cdot \rightarrow C_2Cl_6 + C_2Cl_4 \quad (k_4).$$

Используя приближение стационарных концентраций, получите выражение для скорости образования гексахлорэтана.

52. Реакцию радикального дегидрирования этана можно описать с помощью механизма Райса–Герцфельда, который включает следующие стадии:

инициирование: $CH_3CH_3 \rightarrow 2CH_3^{\cdot}$ (k_1),

развитие цепи: $CH_3^{\cdot} + CH_3CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3CH_2^{\cdot}$ (k_2),

$CH_3CH_2^{\cdot} \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H^{\cdot}$ (k_3),

$H^{\cdot} + CH_3CH_3 \rightarrow H_2 + CH_3CH_2^{\cdot}$ (k_4),

обрыв цепи: $H^{\cdot} + CH_3CH_2^{\cdot} \rightarrow CH_3CH_3$ (k_5).

Найдите уравнение для скорости образования этилена, если константа k_1 мала. Как можно изменить условия, чтобы изменился порядок?

53. Для реакции брома с метаном $Br_2 + CH_4 \rightarrow CH_3Br + HBr$ предложен механизм:

инициирование: $Br_2 + M \rightarrow 2Br^{\cdot} + M$ (k_1),

развитие цепи: $Br^{\cdot} + CH_4 \rightarrow CH_3^{\cdot} + HBr$ (k_2),

$Br_2 + CH_3^{\cdot} \rightarrow CH_3Br + Br^{\cdot}$ (k_3),

$HBr + CH_3^{\cdot} \rightarrow CH_4 + Br^{\cdot}$ (k_4),

обрыв цепи: $2Br^{\cdot} + M \rightarrow Br_2 + M$ (k_5),

где M – любая молекула, константы скорости k_3 и k_4 близки по величине. Используя квазистационарное приближение, найдите выражение для скорости образования CH_3Br как функции концентраций устойчивых веществ и всех констант скорости $k_1 – k_5$. Выведите приближенные выражения для скорости образования CH_3Br в начале и в конце реакции.

54. Дана кинетическая схема:

$$CH_4 + M \rightarrow CH_3^{\cdot} + H^{\cdot} + M \quad (k_1),$$
$$CH_3^{\cdot} + CH_4 \rightarrow C_2H_6 + H^{\cdot} \quad (k_2),$$
$$H^{\cdot} + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3^{\cdot} \quad (k_3),$$
$$H^{\cdot} + CH_3^{\cdot} + M \rightarrow CH_4 + M \quad (k_4).$$

(M – инертная молекула). Используя метод квазистационарных концентраций, выразите скорость образования этана через концентрацию метана.

55. Термическое разложение углеводорода R_2 протекает по следующему механизму:

$$R_2 \rightarrow 2R^{\cdot} \quad (k_1),$$
$$R^{\cdot} + R_2 \rightarrow P_B + R' \quad (k_2),$$
$$R' \rightarrow P_A + R^{\cdot} \quad (k_3),$$
$$2R^{\cdot} \rightarrow P_A + P_B \quad (k_4).$$

где R_2, P_A, P_B – устойчивые углеводороды, R и R' – радикалы. Найдите зависимость скорости разложения R_2 от его концентрации.

56. Энергия активации фотохимической реакции равна 30 ккал·моль$^{-1}$. Какова должна быть минимальная длина волны света для того, чтобы инициировать эту реакцию? Чему равна частота этого света?

57. Энергия связи C–I в молекуле CH_3I составляет 50 ккал·моль$^{-1}$. Чему равна кинетическая энергия продуктов реакции

$$CH_3I + h\nu \rightarrow CH_3^{\cdot} + I$$

при действии на CH_3I УФ света с длиной волны 253,7 нм?

58. Определите квантовый выход фотолиза иодоводорода, который протекает по механизму:

$$HI + h\nu \rightarrow H^{\cdot} + I^{\cdot},$$
$$H^{\cdot} + HI \rightarrow H_2 + I^{\cdot},$$

$$I^{\cdot} + I^{\cdot} \rightarrow I_2.$$

59. Рассчитайте квантовый выход фотохимической реакции

$$(CH_3)_2CO \rightarrow C_2H_6 + CO,$$

протекающей под действием УФ света с длиной волны 313 нм. Исходные данные: объем реакционного сосуда 59 мл; среднее количество поглощенной энергии $4{,}40 \cdot 10^{-3}$ Дж·с$^{-1}$; время облучения 7 ч; температура реакции 56,7 °С; начальное давление 766,3 Торр; конечное давление 783,2 Торр.

60. Молекулы в сетчатке глаза человека способны передавать сигнал в зрительный нерв, если скорость поступления излучения равна $2 \cdot 10^{-16}$ Вт. Найдите минимальное число фотонов, которое должно за 1 с попадать на сетчатку глаза, чтобы создать зрительное ощущение. Среднюю длину волны света можно принять равной 550 нм.

61. Морские водоросли поглощали свет со средней длиной волны 550 нм и мощностью 10 Вт в течение 100 с. За это время образовалось $5{,}75 \cdot 10^{-4}$ моль O_2. Рассчитайте квантовый выход образования кислорода.

62. Вычислите максимально возможный выход углеводов с 1 га зеленых насаждений в течение лета. Исходные данные: солнечная энергия 1,0 кал·см$^{-2}$·мин$^{-1}$; летний день 8 ч; в область поглощения хлорофилла (400–650 нм, средняя длина волны 550 нм) попадает 1/3 излучения; квантовый выход 0,12 единиц H_2CO на фотон.

63. Аммиак разлагается УФ светом (длина волны 200 нм) с квантовым выходом 0,14. Рассчитайте энергию света (кал), необходимую для разложения 1 г аммиака?

64. В фотохимической реакции $A \rightarrow 2B + C$ квантовый выход равен 210. В результате реакции из 0,300 моль вещества А образовалось $2{,}28 \cdot 10^{-3}$ моль вещества В. Сколько фотонов поглотило вещество А?

65. В фотохимической реакции $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ квантовый выход равен 15000. В результате реакции из 0,240 моль Cl_2 образовалось $2{,}98 \cdot 10^{-2}$ моль HCl. Сколько фотонов поглотил хлор?

66. Фотохимическое окисление фосгена под действием УФ излучения описывается уравнением:

$$2COCl_2 + O2 \rightarrow 2CO_2 + Cl_2.$$

Поглощение $4{,}4 \cdot 10^{18}$ квантов света (λ = 253,7 нм) вызвало превращение $1{,}31 \cdot 10^{-5}$ моль фосгена. Рассчитайте квантовый выход реакции.

67. Пиролиз ацетальдегида в газовой фазе характеризуется энергией активации 190 кДж·моль$^{-1}$. В присутствии катализатора – паров иода – энергия активации уменьшается до 136 кДж·моль$^{-1}$. Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии паров иода при 200 °С?

68. Разложение ацетальдегида на метан и оксид углерода (II) ускоряется под действием иода в 10^4 раз. При 800 К энергия активации в отсутствии катализатора равна 190 кДж/моль. Вычислите E_A в присутствии катализатора.

69. Энергия активации реакции $A \rightarrow B$, заканчивающейся за 80 минут, равна 140 кДж/моль. За какое время заканчивается реакция в присутствии катализатора, снижающего энергию активации до 80 кДж/моль?

70. В отсутствии катализатора реакция заканчивается за 2 часа, а в его присутствии за 10 минут. Насколько в присутствии катализатора снижается энергия активации, если она не влияет на предэкспоненциальный множитель?

71. Энергия активации реакции 2A + B = 2C при температуре T = 1073 K, равная 89,7 кДж/моль понизилась в присутствии катализатора до 59 кДж/моль. При какой температуре, но в отсутствии катализатора, реакция может протекать с такой же скоростью.

72. В присутствии катализатора наблюдается повышение значения стерического фактора в 2 раза (при постоянном числе столкновений), и происходит возрастание константы скорости в 610 раз. Насколько снижается значение энергии активации?

73. Во сколько раз повысится скорость реакции при 298 K, если в присутствии катализатора предэкспоненциальный коэффициент возрастает на 20 %, а энергия активации снижается с 120 кДж/моль до 65 кДж/моль.

74. В присутствии катализатора наблюдается повышение значения стерического фактора в 2 раза (при постоянном числе столкновений), и константа скорости возрастает в 1220 раз. Насколько снижается значение энергии активации?

75. При температуре 450°C палладиево-родиевый катализатор повышает в реакции окисления SO_2 предэкспоненциальный множитель на 80 % и снижает энергию активации на 70 кДж/моль. Во сколько раз увеличивает данный катализатор скорость реакции окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI)?

76. Опишите кинетику реакции специфического кислотного катализа в разбавленном водном растворе, используя квазиравновесное приближение. Выразите скорость образования продукта через: *а*) текущую, *б*) исходную концентрацию субстрата. Коэффициенты активности и активность воды примите равными единице.

77. Опишите кинетику реакции специфического основного катализа в квазиравновесном приближении. Выразите скорость образования продукта через: *а*) текущую, *б*) исходную концентрацию субстрата. Как зависит эффективная константа скорости от pH? Коэффициенты активности и активность воды примите равными единице.

78. Гидролиз ацетилхолина катализируется ферментом ацетилхолинэстеразой, число оборотов которой составляет 25000 $с^{-1}$. Сколько времени потребуется ферменту для расщепления одной молекулы ацетилхолина?

79. Для некоторой ферментативной реакции константа Михаэлиса равна 0,035 моль·$л^{-1}$. Скорость реакции при концентрации субстрата 0,110 моль·$л^{-1}$ равна $1{,}5\cdot10^{-3}$ моль·$л^{-1}$·$с^{-1}$. Найдите максимальную скорость этой реакции.

80. Рассчитайте концентрацию неконкурентного ингибитора I ($K_I = 2{,}9\cdot10^{-4}$ моль·$л^{-1}$), необходимую для 90%-ного подавления ферментативной реакции.