

Задача 11-5

Хорошо известная реакция



Более 100 лет назад был предложен механизм реакции синтеза хлороводорода из простых веществ – первой достоверно подтвержденной цепной реакции. Несмотря на простое суммарное уравнение, механизм реакции очень сложен, включает большое число стадий и зависит от условий проведения. Реакция может происходить при нагревании в темноте, при освещении без нагревания или в присутствии паров натрия в темноте.

1. Стекланный сосуд объёмом 50 см³ поместили в термостат при 273 К. В сосуд ввели водород и хлор, их давления составили 2200 Па и 2800 Па, соответственно. Смесь облучили синим светом, в результате выделилось 8.9 Дж теплоты. Составьте термохимическое уравнение реакции. Приведите расчёт.

2. Объясните, почему реакция идет в темноте при добавлении паров натрия. Подтвердите уравнением. Предположите, будет ли она идти в темноте и без нагревания, но при добавлении паров ртути вместо натрия? Аргументируйте.

3. В фотохимической реакции водорода с хлором на короткое время увеличивается давление. Предложите объяснение этому экспериментальному факту.

4. Скорость фотохимической реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ очень чувствительна к наличию примесей, например кислорода. Для установления механизма и определения порядка реакции был проведен ряд экспериментов, результаты которых приведены в таблице.

№	Интенсивность света I , отн. ед.	$[\text{H}_2]$, ммоль/л	$[\text{Cl}_2]$, ммоль/л	$[\text{O}_2]$, мкмоль/л	Скорость реакции r , отн. ед.
1	0.33	1.2	1.8	30	3.42
2	1.0	1.8	1.8	30	15.4
3	1.0	2.7	1.8	45	15.4
4	1.5	1.8	2.7	60	11.6

Определите кинетические порядки реакции по веществам и по интенсивности света – значения x , y , z и a в выражении

$$r = k_{\text{оп}} I^a [\text{H}_2]^x [\text{Cl}_2]^y [\text{O}_2]^z.$$

Примите, что все порядки – целые. Ответы обязательно подтвердите расчетом.

5. а) Предложите механизм цепной фотохимической реакции синтеза хлороводорода в присутствии кислорода, включающий **ровно 4** стадии и полностью объясняющий найденное кинетическое уравнение.

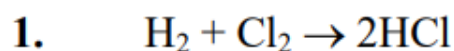
б) Выведите из этого механизма выражение для скорости образования хлороводорода. При выводе учтите, что:

- скорость фотохимической стадии зарождения цепи равна интенсивности поглощенного света, $r = I$;
- для каждого активного интермедиата суммарная скорость его образования равна суммарной скорости расходования.

в) Выразите опытную константу скорости через константы скорости отдельных стадий.

6. Для фотохимической реакции в диапазоне от 20°C до 100 °C средний температурный коэффициент скорости Вант-Гоффа равен 1.12. Рассчитайте опытную энергию активации $E_{\text{оп}}$. Выведите выражение, связывающее $E_{\text{оп}}$ с энергиями активации отдельных стадий.

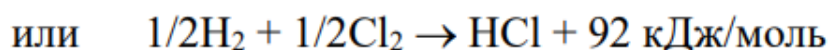
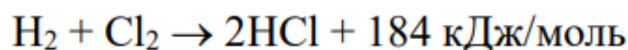
Решение задачи 11-5 (автор: Ерёмин В. В.)



H_2 – в недостатке.

$$n(\text{H}_2) = 50 \cdot 10^{-6} \cdot 2200 / (8.314 \cdot 273) = 4.85 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$Q = 8.9 \cdot 10^{-3} / 4.85 \cdot 10^{-5} = 184 \text{ кДж/моль}$$



2. Натрий инициирует зарождение цепи: $\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl} + \text{Cl}$. Ртуть с хлором вступает в реакцию соединения, а не замещения, поэтому инициировать реакцию в темноте не будет. Более того, реакция ртути с хлором в газовой фазе при обычных условиях – медленная.

3. Реакция идет очень быстро, с локальным разогревом. За счет роста температуры и повышается давление. Затем давление приходит в норму в условиях термостатирования.

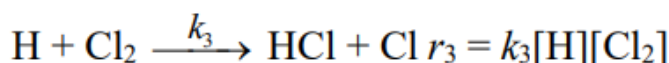
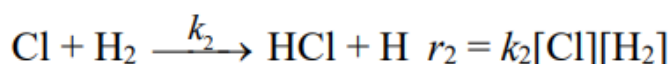
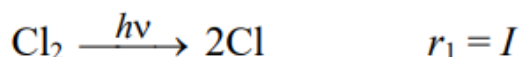
$$4. \quad \frac{r_2}{r_1} = 3^a \cdot 1.5^x = \frac{15.4}{3.42} = 4.5 \quad a = x = 1$$

$$\frac{r_3}{r_2} = 1.5^x \cdot 1.5^z = 1 \quad z = -x = -1$$

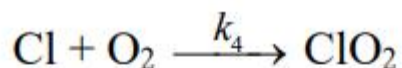
$$\frac{r_4}{r_3} = 1.5^a \cdot \left(\frac{1}{1.5}\right)^x \cdot 1.5^y \cdot \left(\frac{60}{45}\right)^z = \frac{11.6}{15.4} = 0.75 \quad y = 0$$

Итоговое кинетическое уравнение: $r = k_{\text{он}} \frac{I[\text{H}_2]}{[\text{O}_2]}$. Порядок по хлору нулевой, потому что хлор принимает участие в фотохимической стадии, скорость которой от концентрации не зависит.

5. а) Первые три стадии очевидны – зарождение цепи и развитие цепи:



Реакция обрыва должна включать кислород. Реакция $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$ возможна, но не дает правильного кинетического уравнения. Правильный обрыв –



$$r_4 = k_4[\text{Cl}][\text{O}_2]$$

$$\text{б) } r_{\text{H}} = r_2 - r_3 = 0$$

$$r_2 = r_3$$

$$r_{\text{Cl}} = 2r_1 - r_2 + r_3 - r_4 = 0$$

$$2r_1 = r_4$$

$$2I = k_4[\text{Cl}][\text{O}_2]$$

$$[\text{Cl}] = \frac{2I}{k_4[\text{O}_2]}$$

$$r_{\text{HCl}} = r_2 + r_3 = 2r_2 = 2k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] = \frac{4k_2 I [\text{H}_2]}{k_4 [\text{O}_2]}$$

$$\text{в) } k_{\text{оп}} = \frac{4k_2}{k_4}$$

$$\text{6. } \frac{k_{373}}{k_{293}} = 1.12^8 = 2.48$$

$$E_{\text{оп}} = \frac{8.314 \cdot 293 \cdot 373}{373 - 293} \ln(2.48) = 10300 \text{ Дж/моль}$$

$$k_{\text{оп}} = \frac{4k_2}{k_4} \quad E_{\text{оп}} = E_2 - E_4$$

Система оценивания

1.	Расчет молей H_2 – 1 балл Любое правильное термохимическое уравнение – 1 балл Принимаются размерности кДж и кДж/моль. Больше не оценивается ничего. Расчет по хлору – 0 баллов. Ответ без расчета – 0 баллов. Тепловой эффект без размерности – 0 баллов. Если теплота не соответствует уравнению – 0 баллов.	2 балла
2.	Пары натрия с уравнением – 1 балл (без уравнения, если правильная идея – 0,5 балла) Пары ртути – 1 балл за любое разумное объяснение (ответ без объяснения – 0 баллов)	2 балла
3.	1 балл за любое разумное объяснение. 0 баллов – за глупости или необоснованные фантазии.	1 балла
4.	По 1.5 балла за каждое значение при наличии расчета. Ответ без расчета – 0 баллов.	6 баллов

5.	<p>а) По 0.5 балла за каждую стадию. (0.25 балла за стадию $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$ вместо $\text{Cl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ClO}_2$) реакция $\text{Cl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{O} - 0$ баллов штраф минус 0.5 балла за каждую лишнюю стадию сверх 4-х.</p> <p>б) Вывод формулы – 3 балла. 0.5 балла – уравнение стационарности для $[\text{H}]$ 1 балл – уравнение стационарности для $[\text{Cl}]$ 1 балл – выражение для общее скорости реакции по HCl (r_2+r_3) 0.5 балла – финальное выражение Если потерян коэффициент 2 – минус 0.5 балла. Формула без вывода – 0 баллов.</p> <p>в) 1 балл, если $k_{\text{оп}}$ соответствует выводу в п. б). Если в п. б) дано кинетическое уравнение без вывода, 0 баллов.</p>	<p>а) 2 балла</p> <p>б) 3 балла</p> <p>в) 1 балл Всего – 6 баллов</p>
6.	<p>Отношение констант скорости при двух температурах – 1 балл (расчетная ошибка – 0 баллов). Значение $E_{\text{оп}}$ – 1 балл (любой неверный расчет – 0 баллов) Связь между $E_{\text{оп}}$ и энергиями активации отдельных стадий – 1 балл</p>	<p>3 балла</p>
	<p style="text-align: right;">ИТОГО:</p>	<p>20 баллов</p>