Индивидуальное задание Иванова Е.
ХЕБО-02-18

В-13

① а) $\gamma = 3{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}1 = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с

б) $\gamma_{SO_4^{2-}} = 3{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}1 = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с

в) $\tau_{SO_4^{2-}} = 6578$ с

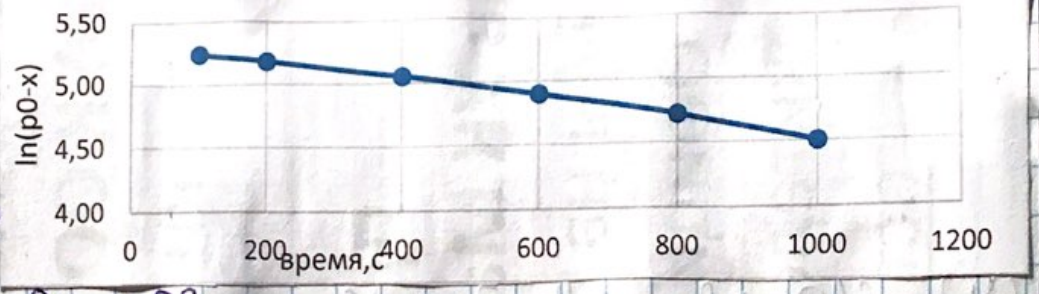
$k = -\frac{1}{\tau} \ln(1 - 0{,}8)$

② $NH_3 = 1/2\, N_2 + 3/2\, H_2$

$P^\circ = 200$ мм.рт.ст.

τ, с	100	200	400	600	800	1000
$P_{об}$	211,0	222,1	244,0	266,3	287,8	310

n-?, k-?



$x = P_{общ} - P^\circ = \Delta P$

$P = P^\circ - x = P^\circ - P_{общ} + P^\circ$

$n = 0$, $k = \frac{C^\circ - C}{\tau} = \frac{P^\circ - P}{\tau} = \frac{P^\circ - (P^\circ - \Delta P)}{\tau}$

k	0,110	0,111	0,110	0,111	0,110	0,110
P	188	177,8	156	133,7	112,1	80

Константа практически не менялась, значит р-ция 0-го порядка, $k = 0{,}11$ мм.рт.ст./с

③

$[NO_2] \cdot 10^{-2}$, Па	7,82	7,81	2,61	7,87	8,61
$[C_2H_4] \cdot 10^{-2}$, Па	7,57	14,08	7,84	2,83	7,88
γ°, Па/с	1066	1883	127	453	1333

n_{NO_2}-?
$n_{C_2H_4}$-?
k-?

$v = k \cdot \Pi C_i^{n_i} = k \cdot C_{NO_2}^{n_{NO_2}} \cdot C_{C_2H_4}^{n_{C_2H_4}}$, т.к. $C^0_{C_2H_4} > C^0_{NO_2}$

$C^0_{C_2H_4} \approx C_{C_2H_4}$

$v = k_{наб} \cdot C_{NO_2}^{n_{NO_2}}$, $k_{наб} = k \cdot C^0_{C_2H_4}$

$v = -\frac{dC}{d\tau} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$

По графику видно, что на прямой лежат только точки, принадлежащие τ: 1883 и 127 $\left[\frac{моль}{с}\right]$

$v_1 = \frac{0{,}0781 - 0{,}0261}{1883 - 127} = 2{,}8 \cdot 10^{-5}$, $v_2 = \frac{0{,}1408 - 0{,}0784}{1883 - 127} = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$

$\bar{C}_1 = \frac{0{,}0781 + 0{,}0261}{2} = 5{,}21 \cdot 10^{-2}$ М, $\bar{C}_2 = \frac{0{,}1408 + 0{,}0784}{2} = 1{,}1 \cdot 10^{-1}$ М

$\ln \frac{v_1}{v_2} = n_{NO_2} \cdot \ln \frac{\bar{C}_1}{\bar{C}_2}$ – метод Вант-Гоффа

$n_{NO_2} = \frac{\ln \frac{v_1}{v_2}}{\ln \frac{\bar{C}_1}{\bar{C}_2}} = 1{,}84 \approx 2$

порядок по NO_2 равен 2

$v = k \cdot C_{C_2H_4} \cdot C^2_{NO_2}$

$k = \frac{v}{C_{C_2H_4} \cdot C^2_{NO_2}} = 1{,}22 \cdot 10^{-4} \frac{1}{моль^2 \cdot с}$

Иванова Е.Н.

④ $ClO^- + Br^- = BrO^- + Cl^-$

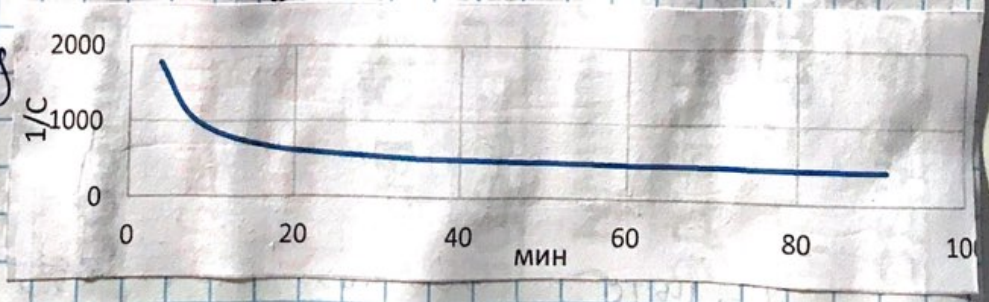
$t = 25°C$

$C^0_{NaClO} = 0{,}00323$ М

$C^0_{KBr} = 0{,}002508$

τ, мин	3,65	7,65	15,05	26,00	47,60	8960	0
$[BrO^-] \cdot 10^2$, моль/л	0,056	0,055	0,142	0,180	0,211	0,236	0
$\frac{1}{[BrO^-]}$	1785	1043	704	555	472	422	–

$n = 2$, $\frac{1}{C} = \frac{1}{C^0} + k\tau$, видно по графику



Иванова Е.А.

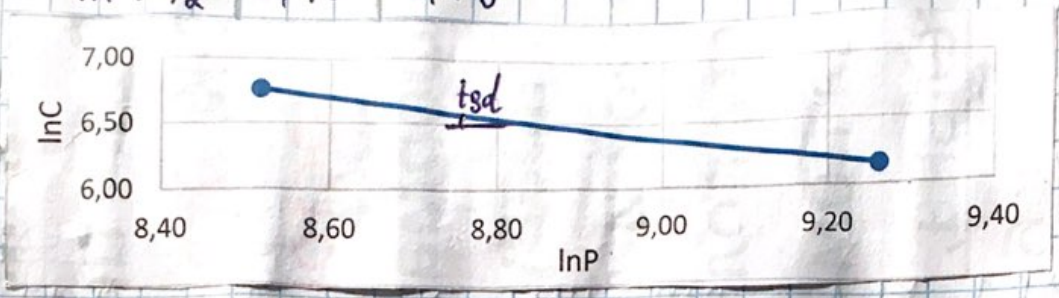
(5)

$P^{\circ}_{NO_2}$, мм.рт.ст.	75	37,5
$\tau_{1/2}$, с	470	860
$P^{\circ}_{1/2} \cdot 10^{-4}$	1,05	0,50
$\ln P^{\circ}$	8,26	8,52
$\ln \tau_{1/2}$	6,15	6,76

n - ?, k - ?

$tg\alpha = \frac{6,76 - 6,15}{8,52 - 8,26} = -0,81$

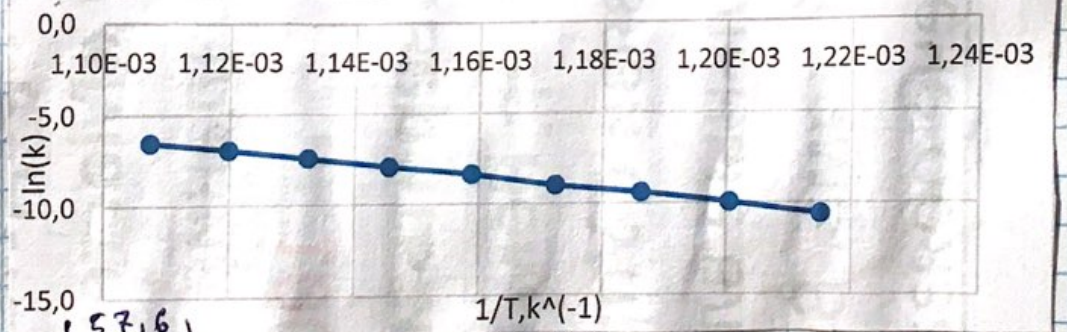
$n = 1 - tg\alpha \approx 2$



(6)

T, K	823	833	843	853	863	873	883	893	903
$k \cdot 10^5$, c^{-1}	2,5	4,7	8,2	12,3	23,1	35,3	57,6	82,4	141,5
ln k	-10,6	-10	-9,4	-9	-8,4	-7,9	-7,5	-7	-6,6
$\frac{1}{T} \cdot 10^3$, K^{-1}	1,22	1,20	1,19	1,17	1,16	1,15	1,13	1,12	1,11

Ea, A - ?



$E_a = \frac{8,31 \cdot \ln\left(\frac{57,6}{82,4}\right) \cdot 883 \cdot 893}{883 - 893} = 309678,43 \frac{Дж}{моль} = 309,7 \frac{кДж}{моль}$

$\ln A = \ln k + \frac{E_a}{RT}$; $\ln A = -7,5 + \frac{309,7}{8,31 \cdot 883} = 34,71$

$A = e^{34,71} = 1,18 \cdot 10^{15} \frac{л}{моль \cdot с}$

(7) $2NO \Rightarrow N_2 + O_2$ $T_1 = 1620K$ $k_1 = 0{,}0108 \frac{л}{моль \cdot с}$

$C^0 = 1 \frac{моль}{л}$ $T_2 = 1525K$ $k_2 = 0{,}003 \frac{л}{моль \cdot с}$

$\bar{T} = 1572K$ $n = 2$, $h = 6{,}62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с

$\Delta H^{0\neq}$, $\Delta S_c^{0\neq}$, $\Delta S_p^{0\neq}$

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln(\frac{k_2}{k_1})}{T_2 - T_1} = \frac{8{,}314 \cdot 1620 \cdot 1525 \cdot \ln(\frac{0{,}003}{0{,}0108})}{1525 - 1620} = 276814{,}59 \frac{Дж}{моль}$$

$$\Delta H^{0\neq} = E_a - nRT = 276814{,}6 - 2 \cdot 8{,}314 \cdot 1572 = 250675{,}4 \frac{Дж}{моль} =$$

$$= 250{,}7 \frac{кДж}{моль}$$

$$k = A \exp(-\frac{E_a}{RT}) \Rightarrow \ln A = \ln k_1 + \frac{E_a}{RT} = -4{,}52 + \frac{276814{,}6}{8{,}314 \cdot 1620} =$$

$$= 16{,}03, \quad A = 9{,}18 \cdot 10^6 \frac{л}{моль \cdot с}, \quad k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$$

$$\Delta S_c^{0\neq} = R \cdot (\ln(\frac{h \cdot A}{kT}) - n) = 8{,}314 \cdot (\ln(\frac{6{,}62 \cdot 10^{-34} \cdot 9{,}18 \cdot 10^6}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1620}) - 2) =$$

$$= -142{,}3 \frac{Дж}{моль \cdot К}$$, реакция медленная

(8) $Cl_2 + CO \rightarrow COCl_2$

$t = 500°C$ $T = 773{,}15K$, $M_r(Cl_2) = 73 \frac{моль}{м}$

$\sigma_{Cl_2} = 5{,}44 \cdot 10^{-10}$ м $M_r(CO) = 28 \frac{моль}{л}$, $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23} моль^{-1}$

$\sigma_{CO} = 3{,}7 \cdot 10^{-10}$ м $k = A \cdot N_a \cdot (\sigma_{Cl_2} + \sigma_{CO})^2 \cdot \left(\frac{8\pi RT(M_r(Cl_2) + M_r(CO))}{M_r(Cl_2) \cdot M_r(CO)}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot$

$E_a = 125 \frac{кДж}{моль}$ $\cdot \exp(-\frac{E_a}{RT}) = 1{,}61 \cdot 10^{-1} \frac{л}{моль \cdot с}$

$A = ?$

$k - ?$

Шевцова С.

⑨ $Cl_2 \xrightarrow{k_1} 2Cl^-$ $\quad\quad$ $\gamma_{C_2Cl_6}$ - ?

$C_2Cl_4 + Cl^- \xrightarrow{k_2} C_2Cl_5^-$

$C_2Cl_5^- + Cl_2 \xrightarrow{k_3} C_2Cl_6 + Cl^-$

$2C_2Cl_5^- \xrightarrow{k_4} C_2Cl_6 + C_2Cl_4$

$\frac{d[Cl_2]}{dt} = k_1[Cl_2]$, Cl^- - неустойчивая частица

$\frac{d[Cl^-]}{dt} = 2k_1[Cl_2] - 2k_3[Cl^-]^2 \approx 0$, $[Cl^-] = \sqrt{\frac{k_1 \cdot [Cl_2]}{k_3}}$

$C_2Cl_5^-$ - неустойчивая частица

$\frac{d[C_2Cl_5^-]}{dt} = k_3[Cl_2] - 2k_4[C_2Cl_5^-]^2 \approx 0$,

$[C_2Cl_5^-] = \sqrt{\frac{k_3[Cl_2]}{2k_4}}$

$\gamma_{C_2Cl_6} = k_1[Cl_2] + k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot \sqrt[3]{[Cl_2]^2}$

⑩ $A + D \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} X + C$

$X + D \xrightarrow{k_2} Пр + C$, X - промежуточная высокореакционная частица

$\gamma_{\text{общ}}$ - ? $\quad\quad$ $\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][D] - k_{-1}[X][C] - k_2[X][C]$

$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][D] + k_{-1}[X][C]$, X - неустойчивая частица, считаем ее квазистационарной

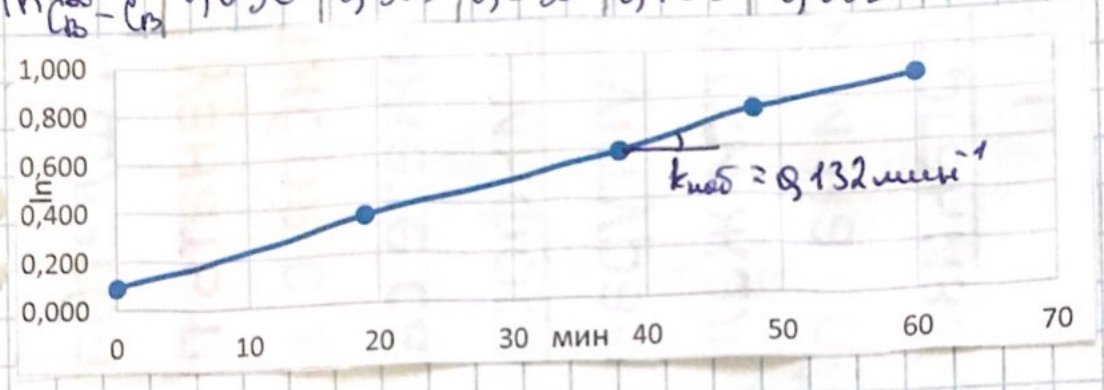
$\frac{d[C]}{dt} = k_2[X][D]$; $\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][D] - k_{-1}[X] - k_2[X] \approx 0$

$[X] = \frac{k_1}{k_{-1}[C] + k_2[D]}[A][D]$; $\gamma = k_2[X][D] = \frac{k_2 k_1 [A][D]^2}{k_{-1}[C] + k_2[D]}$

Иванова Е.А.

(11) $NH_4SCN \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} (NH_4)_2C=S$, $n=1$, k_1, k_{-1}, K - ?

τ, мин	0	19	38	46	60	∞
d_{NH_4SCN}, %	2,0	6,9	10,4	12,3	13,6	23,2
$\ln\frac{C_{B0}^{\infty}}{C_{B0}^{\infty}-C_B}$	0,080	0,353	0,555	0,755	0,882	–



$$\begin{cases} k_1 + k_{-1} = 0,0132 мин^{-1}; \\ \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_{B0}^{\infty}}{C_A^{\infty}} = 0,302 \end{cases}$$

$$\begin{cases} k_1 = 0,302 \cdot k_{-1}; \\ 0,302 \cdot k_{-1} + k_{-1} = 0,0133 \end{cases}$$

$k_{-1} = 0,0102 мин^{-1}$, $k_1 = 0,00308 мин^{-1}$

$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{0,00308}{0,0102} = 3,02 \cdot 10^{-1}$

Иванова Е.А.