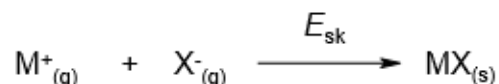


KINETYKA CHEMICZNA

ZADANIE 1

Energia sieci krystalicznej związków jonowych

Energia sieci krystalicznej E_{sk} jest zdefiniowana jako entalpia reakcji tworzenia kryształu ze składników (jonowych lub niejonowych) występujących w fazie gazowej. Dla kryształów jonowych związku MX proces ten można opisać równaniem:



Energia sieci krystalicznej jest ważnym parametrem charakteryzującym trwałość kryształu. W związkach jonowych jej wartość jest zależna od siły oddziaływań między kationami i anionami. Wartości E_{sk} nie można wyznaczyć bezpośrednio doświadczalnie, natomiast do jej obliczenia stosuje się prawo Hessa. Dysponując charakterystyką energetyczną procesów, które można powiązać w odpowiedni cykl termochemiczny, tzw. cykl Borna-Habera, wyznaczamy szukaną wartość E_{sk} .

Dane termochemiczne potrzebne do obliczeń są zamieszczone w tabeli 1 i oznaczone następującymi symbolami:

ΔH_{tw} - entalpia tworzenia substancji z pierwiastków w stanach standardowych

E_j - energia jonizacji

E_{pe} - energia powinowactwa elektronowego – energia przyłączenia elektronu do atomu lub jonu w fazie gazowej.

Tabela 1.

	$\Delta H_{tw}^\circ / \text{kJ mol}^{-1} (T=298 \text{ K})$	$E_j / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_{pe} / \text{kJ mol}^{-1}$
NaF _(s)	-572		
MgO _(s)	-602		
Na _(g)	109		
Mg _(g)	146		
F _(g)	77		
O _(g)	250		
Na _(g) → Na ⁺ _(g) + e ⁻		496	
Mg _(g) → Mg ⁺ _(g) + e ⁻		738	
Mg ⁺ _(g) → Mg ²⁺ _(g) + e ⁻		1450	
F _(g) + e ⁻ → F ⁻ _(g)			-328
O _(g) + e ⁻ → O ⁻ _(g)			-141
O ⁻ _(g) + e ⁻ → O ²⁻ _(g)			844

Polecenia:

- Naszkić cykl termochemiczny pozwalający na wyznaczenie wartości E_{sk} dla fluorku sodu NaF.
- Zapisz odpowiednie równanie i oblicz wartość E_{sk} dla NaF.
- W analogiczny sposób zapisz równanie i wykonaj obliczenia E_{sk} dla tlenku magnezu(II) MgO.
- Porównaj obliczone wartości E_{sk} . Wiedząc, że parametry geometryczne jonów i sieci krystalicznych (odległości międzyjonowe) w kryształach NaF i MgO są podobne, wyjaśnij różnicę pomiędzy otrzymanymi wynikami.

ZADANIE 2

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 wieku znalezisk 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 protaktyn ^{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 .

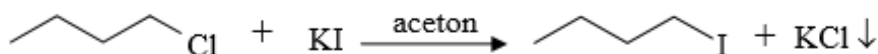
Polecenia:

- 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 3

Badanie kinetyki reakcji

Badano kinetykę reakcji opisanej schematem:



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

Tabela 1.

t/min	0	10	20	40	60	100
$c/\text{mol/dm}^3$	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 $\text{S}_{\text{N}}2$, 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 4

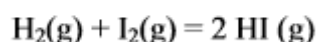
Przewidywanie kierunku przebiegu reakcji chemicznej (część 1)

Optymalizacja warunków prowadzenia reakcji chemicznych ma bardzo istotne znaczenie w codziennej praktyce laboratoryjnej i jest kluczowa dla projektowania syntez w skali przemysłowej. Wstępną ocenę przeprowadza się korzystając z odpowiednich danych termodynamicznych (w tym

także elektrochemicznych). Można dzięki nim określić m. in. kierunek samorzutnego przebiegu reakcji w określonych warunkach (np. dla wybranych wartości temperatury, ciśnień lub stężeń reagentów).

Poniższe przykłady ilustrują ten problem.

I. W naczyniu zamkniętym badano reakcję odwracalną syntezy jodowodoru:



Stwierdzono, że mieszanina reagentów w temperaturze $T = 500 \text{ K}$ zawiera H_2 , I_2 , HI , których ciśnienia cząstkowe wynoszą odpowiednio 100, 50, 300 hPa. Dane termodynamiczne dotyczące substratów i produktu tej reakcji zamieszczone są w tabeli:

Substancja	$\Delta H_m^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{H}_2(\text{g})$	0	0,131
$\text{I}_2(\text{g})$	62,4	0,261
$\text{HI}(\text{g})$	26,5	0,207

Polecenia:

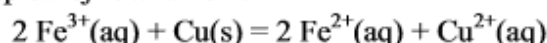
1a. Korzystając z danych zawartych w tabeli, oblicz wartość standardowej entalpii swobodnej ΔG_r° reakcji dla $T = 500 \text{ K}$. Przyjmij niezależność standardowej entalpii i entropii reakcji od temperatury.

1b. Oblicz wartość stałej równowagi reakcji w temperaturze $T = 500 \text{ K}$. Ciśnienie standardowe $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$.

1c. Oblicz wartość ilorazu reakcji Q dla podanych warunków, a następnie określ kierunek jej samorzutnego przebiegu w tych warunkach (w stronę tworzenia, czy rozkładu jodowodoru).

Iloraz reakcji Q to iloraz iloczynów stężeń lub ciśnień cząstkowych produktów i substratów podniesionych do potęg, których wykładniki są równe współczynnikom stechiometrycznym reagentów w równaniu reakcji.

2. Kierunek reakcji redoks opisanej równaniem:



dla reagentów w stanach standardowych, można określić na podstawie podanych niżej wartości standardowych potencjałów półogniw.

$$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}, E_1^\circ = -0,04 \text{ V}$$

$$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}, E_2^\circ = -0,44 \text{ V}$$

$$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}, E_3^\circ = +0,34 \text{ V}$$

Polecenia:

2a. Udowodnij, że reakcja ta przebiega samorzutnie zgodnie z zapisem, tj. ze strony lewej na prawą (zakładając, że reagenty występują w stanach standardowych).

Wskazówka: Należy najpierw obliczyć potencjał standardowy E_4° półogniwa $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

2b. Podaj wartość standardowego napięcia ogniwa E° i standardowej entalpii swobodnej reakcji.

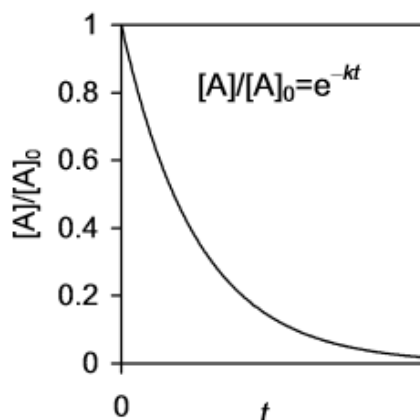
ZADANIE 5

Badanie kinetyki reakcji pierwszego rzędu

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

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

gdzie: $[\text{A}]_0$ 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.

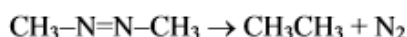


Równanie opisujące zmianę stężenia substratu A w funkcji czasu można w prosty sposób przekształcić do postaci:

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

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

- Zakładając, że mieszanina reakcyjna jest mieszaniną gazów doskonałych, wykaż słuszność zależności: $[A]/[A]_0 = p/p_0$, gdzie p jest ciśnieniem cząstkowym substratu A.
- 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).