

Kémia BSc, Reakciókinetika pót-ZH
2012. december 6.

1. Egy sztratoszféraballont felszereltek reakciókinetikai mérésre alkalmas eszközzel, hogy meghatározza $\text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{ONO}_2$ reakció sebességi együtthatóját. Egy alkalommal a ballon 25428 méter magasra emelkedett, ahol a helyi hőmérsékletet 225 K-nek mérték.

Adja meg erre az elemi reakcióra a sebességi együtthatót az adott hőmérsékleten és nyomáson. Ügyeljen a helyes mértékegység megadására minden részeredményénél (k_0 , k_∞ , $[\text{M}]$, P_r) is!

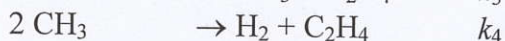
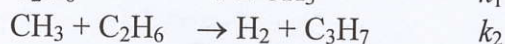
(15 pont)

A légnyomást a magasságból lehet számítani a következő egyenlettel: $\log_{10} p = 5 - h/15500$

(Itt a magasságot méterben kell megadni, a nyomást Pa-ban kapjuk meg.)

E papír hátoldala tartalmazza a legutóbbi JPL Léggörkémi kinetikai adatgyűjtemény (Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 17, Pasadena, California, June 10, 2011) egyik oldalát. A megadott mennyiségek mértékegysége: molekula, cm^3 , s.

2. A propán magas hőmérsékletű pirolízisének egyszerűsített mechanizmusa a következő:



a. Mi a bomlás bruttó egyenlete? (1 pont)

b. Adja meg a C_2H_6 koncentrációváltozási sebességét, mint a C_2H_6 koncentrációjának függvényét! *Tipp:* alkalmazza kvázistacionárius közelítést a CH_3 és C_3H_7 anyagfajtákra! (9 pont)

3. Ha acetont brómos vízzel elegyítenek, az alábbi bruttó egyenlet szerinti reakció játszódik le: $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br} + \text{HBr}$

A reakció során az oldat kezdeti sárga színe elhalványul és a reakció spektrofotometriásan jól követhető. A sebességi egyenlet az alábbi alakú:

$v = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^p [\text{Br}_2]^q$. A kezdeti sebességek módszerével az alábbi kísérleti adatokat kapták:

sorszám	$[\text{Br}_2]$	[aceton]	kezdeti sebesség
1	0,1 M	0,1 M	$1,64 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$
2	0,2 M	0,1 M	$1,64 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$
3	0,1 M	0,2 M	$3,28 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$

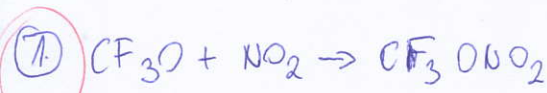
Határozza meg a reakció rendjét acetonra és brómra, a reakció bruttó rendjét, valamint a k értékét a mérési adatokból.

(10 pont)

4. Egy izotóp felezési ideje 48,93 nap. Az eredeti izotóptömeg hány százaléka marad meg egy év (365 nap) elteltével?

(5 pont)

Reaction	Low-Pressure Limit ^a $k_o(T) = k_o^{300} (T/300)^{-n}$		High-Pressure Limit ^b $k_{\infty}(T) = k_{\infty}^{300} (T/300)^{-m}$		f	g	Notes
	k_o^{300}	n	k_{∞}^{300}	m			
$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{ONO}$	(2.3) (-29)	2.8	(3.8) (-11)	0.6	1.3	100	D6
$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{ONO}_2$	(5.3) (-29)	4.4	(1.9) (-11)	1.8	1.1	0	D7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$	(2.8) (-27)	4.0	(5.0) (-11)	0.2	1.2	50	D8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	(2.0) (-27)	4.0	(2.8) (-11)	1.0	1.1	100	D9
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$	(1.0) (-30)	4.8	(7.2) (-12)	2.1	1.5	100	D10
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{NO}_2$	(1.2) (-29)	4.0	(9.0) (-12)	0.0	1.3	50	D11
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$	(9.7) (-29)	5.6	(9.3) (-12)	1.5	1.2	50	D12
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$	(9.0) (-28)	8.9	(7.7) (-12)	0.2	2.0	100	D13
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$	(3) (-29)		(1.0) (-12)		1.3		D14
FO_x Reactions							
$\text{F} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{FO}_2$	(5.8) (-33)	1.7	(1) (-10)	0	1.3	100	E1
$\text{F} + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{FNO}$	(1.2) (-31)	0.5	(2.8) (-10)	0	1.4	200	E2
$\text{F} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{FNO}_2$	(1.5) (-30)	2.0	(1.0) (-11)	0.0	1.3	100	E3
$\text{FO} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{FONO}_2$	(2.6) (-31)	1.3	(2.0) (-11)	1.5	3	200	E4
$\text{CF}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{CF}_3\text{O}_2$	(3.0) (-29)	4.0	(3.0) (-12)	1.0	1.2	100	E5
$\text{CF}_3\text{O} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{CF}_3\text{ONO}_2$	1.7 (-28)	6.9	1.1 (-11)	1	1.1	50	E6
$\text{CF}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$	(1.5) (-29)	2.2	(9.6) (-12)	1	1.1	50	E7
$\text{CF}_3\text{O} + \text{CO} \xrightarrow{\text{M}} \text{CF}_3\text{OCO}$	(2.5) (-31)	2	(6.8) (-14)	-1.2	1.2	500	E8
$\text{CF}_3\text{O} \xrightarrow{\text{M}} \text{CF}_2\text{O} + \text{F}$	See Note						E9
ClO_x Reactions							
$\text{Cl} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{ClOO}$	(2.2) (-33)	3.1	(1.8) (-10)	0	1.1	50	F1
$\text{Cl} + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{ClNO}$	(7.6) (-32)	1.8	-	-	1.2	50	F2
$\text{Cl} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{ClONO}$	(1.3) (-30)	2	(1) (-10)	1	1.2	100	F3
$\xrightarrow{\text{M}} \text{ClNO}_2$	(1.8) (-31)	2	(1) (-10)	1	1.3	100	
$\text{Cl} + \text{CO} \xrightarrow{\text{M}} \text{ClCO}$	(1.3) (-33)	3.8	-	-	1.1	50	F4
$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{ClC}_2\text{H}_2$	(5.2) (-30)	2.4	(2.2) (-10)	0.7	1.1	50	F5



40
40

$$k_0 = 1,7 \cdot 10^{-28} \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^{-6,9} = 1,7 \cdot 10^{-28} \cdot \left(\frac{225 \text{ K}}{300 \text{ K}}\right)^{-6,9} = 1,24 \cdot 10^{-27} \frac{\text{cm}^6}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}}$$

$$k_{\infty} = 1,1 \cdot 10^{-11} \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{-1} = 1,1 \cdot 10^{-11} \left(\frac{225 \text{ K}}{300 \text{ K}}\right)^{-1} = 1,47 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

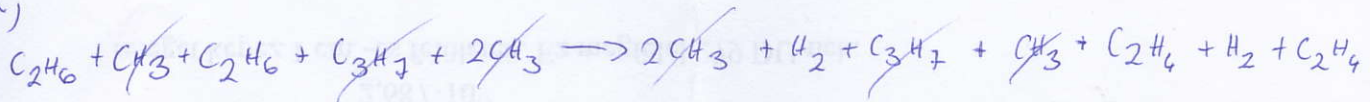
$$p = 10^{5 - \frac{25428}{15500}} \text{ Pa} = 2288,15 \text{ Pa}$$

$$[M] = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = \frac{2288,15 \text{ Pa}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 225 \text{ K}} = 1,22 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} = 7,34 \cdot 10^{17} \frac{\text{molekula}}{\text{cm}^3}$$

$$p_r = \frac{2[M]}{q_{\infty}} = \frac{1,24 \cdot 10^{27} \frac{\text{cm}^6}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}} \cdot 7,34 \cdot 10^{17} \frac{\text{molekula}}{\text{cm}^3}}{1,47 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}} = 6,19 \cdot 10 = 61,9$$

$$q' = \varepsilon_{\infty} \left(\frac{p_r}{1 + p_r} \right) = 1,47 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \left(\frac{61,9}{62,9} \right) = 1,45 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

②
15 a)



$$b) \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = -\varepsilon_1[\text{C}_2\text{H}_6] - \varepsilon_2[\text{CH}_3][\text{C}_2\text{H}_6]$$

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = 2\varepsilon_1[\text{C}_2\text{H}_6] - \varepsilon_2[\text{CH}_3][\text{C}_2\text{H}_6] + \varepsilon_3[\text{C}_3\text{H}_7] - 2\varepsilon_4[\text{CH}_3]^2 \stackrel{\text{QSSA}}{=} 0$$

$$\frac{d[\text{C}_3\text{H}_7]}{dt} = \varepsilon_2[\text{CH}_3][\text{C}_2\text{H}_6] - \varepsilon_3[\text{C}_3\text{H}_7] \stackrel{\text{QSSA}}{=} 0$$

$$[\text{C}_3\text{H}_7] = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3} [\text{CH}_3][\text{C}_2\text{H}_6]$$

$$-2\varepsilon_4[\text{CH}_3]^2 - \varepsilon_2[\text{CH}_3][\text{C}_2\text{H}_6] + \left(\varepsilon_2[\text{C}_2\text{H}_6] - \varepsilon_2[\text{C}_2\text{H}_6] \right) [\text{CH}_3] + 2\varepsilon_1[\text{C}_2\text{H}_6] = 0$$

$$[\text{CH}_3] = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_4} [\text{C}_2\text{H}_6]}$$

② b, pH^+

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = -k_1[\text{C}_2\text{H}_6] - k_2[\text{C}_2\text{H}_6]\sqrt{\frac{k_1}{k_4}[\text{C}_2\text{H}_6]} = -[\text{C}_2\text{H}_6]\left(k_1 + k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}[\text{C}_2\text{H}_6]}\right)$$

③

$$10 \quad \nu = 2[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^p [\text{Br}_2]^q$$

$$1 \rightarrow 2 \quad [\text{Br}_2]_2 = 2[\text{Br}_2]_1$$

$$\nu_2 = \nu_1$$

$$q = 0$$

11 $1 \rightarrow 3$

$$[\text{acetan}]_3 = 2[\text{acetan}]_1$$

$$\nu_3 = 2\nu_1$$

$$p = 1$$

$$\nu = 2[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$$

bruttó rend $r = p + q = 1$
pl. 1-es mérésből

$$k = \frac{1,64 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}}{0,1 \text{ M}} = 1,64 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad k = \frac{1,64 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}}{0,1 \text{ M}} = 1,64 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$① \quad t_{1/2} = 18,93 \text{ nap}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{48,93 \text{ nap}} = 0,01417 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\text{nap}}$$

$$c = c_0 \cdot e^{-kt} \Rightarrow \frac{c}{c_0} = e^{-kt} \Rightarrow \text{lév alatt} \quad \frac{c}{c_0} = e^{-1,417 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\text{nap}} \cdot 365 \text{ nap}} = 5,673 \cdot 10^{-3}$$

$\Rightarrow 0,5673\%$ -a marad meg a kiindulási anyagból