

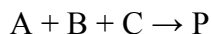
Gyakorlás az 1. ZH-ra

4. óra

Órai feladatok

1. Feladat

Adott az alábbi harmadrendű oldatfázisú reakció, amelyben minden reaktáns részrendje 1:



Az A reaktáns kezdeti koncentrációja $0,500 \text{ mol dm}^{-3}$, a B és C reaktánsoké $30,0 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$. Mennyi a felírt reakció sebességi együtthatója, ha a B reaktáns felezési ideje a kezdeti koncentrációjához képest $35,4 \text{ s}$?

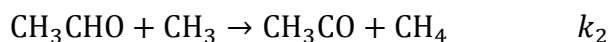
2. Feladat

Határozzuk meg az $I_2 \rightarrow 2 I$ reakcióban a kinetikai izotópeffektus mértékét 1500 K -en, a TST elmélet alapján, ha mindkét ^{126}I atomot ^{127}I -re cseréljük!

Adatok: $\tilde{\nu}_{126\text{I}_2} = 215 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{127\text{I}_2} = 210 \text{ cm}^{-1}$, a forgási állandók közel azonosak.

3. Feladat

Az acetaldehid hőbomlását a következő reakciómechanizmussal lehet leírni a $600 - 800 \text{ K}$ hőmérséklet tartományban. A köztitermékekre kvázistacionárius közelítést alkalmazva írja fel az acetaldehid koncentrációjának időbeli változását olyan módon, hogy nem szerepel benne köztitermékek koncentrációja.



4. Feladat

Egy reakció aktiválási energiája ismert, $6,335 \text{ kJ/mol}$. Ha a reakciót vizsgálva a hőmérsékletet megnöveltük az eredetihez képest 120°C -al akkor a reakció sebességi együtthatója a 120% -ára nőtt.

a) Mekkora hőmérsékleten vizsgáltuk eredetileg a reakciót?

b) Hány százalékkal változik a sebességi együttható ugyanilyen kísérleti körülmények között, ha feltételezzük, hogy a hőmérsékletfüggése jobban leírható a kibővített Arrhenius egyenlettel, az alább paraméterek szerint:

$$A = 1,757 \cdot 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, n = 1,343, E = 2,263 \text{ kJ/mol?}$$

Képletek

$$t_{1/2} = \frac{1}{c_0 k'}, k' = k c_A, k = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{q^{\ddagger \Theta}}{q_A^\Theta} \right) \cdot e^{-\frac{\Delta_r E_0^\ddagger}{RT}}, q^{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V, q^{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}},$$

$$q^{\text{rot}} = \frac{k_B T}{h c B}, \frac{d[A_j]}{dt} = \sum_i \nu_{ij} k_i \prod_j [A_j]^{\nu_{ij}^B}, k = A \cdot \exp(-E_a/RT), k = A \cdot T^n \exp(-E/RT)$$

Megoldások a 4. gyakorlat feladataihoz

1. Feladat

Pszeudo-másodrendű reakció:

$$t_{1/2} = \frac{1}{c_0 k'} \rightarrow k' = \frac{1}{c_0 t_{1/2}} = \frac{1}{30 \cdot 10^{-6} \cdot 35,4} \frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}} = 941,6 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}}$$

$$k = \frac{k'}{c_A} = \frac{941,6}{0,500} \frac{\text{dm}^6}{\text{mol}^2 \text{s}} = 1883 \frac{\text{dm}^6}{\text{mol}^2 \text{s}}$$

2. Feladat

Egy átmeneti állapot energiája a kiindulási anyagokhoz képest (gyakorlatilag) nem változik különböző izotopológok esetén. Így a sebességi együtthatók aránya csak az állapotösszegek arányától függ. Az egyszerűsítéseket végiggondolva a következő összefüggés marad:

$$\frac{k^{127}}{k^{126}} = \frac{q^{vib,126}}{q^{vib,127}} = \frac{5,377}{5,492} = 0,979$$

3. Feladat

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = -k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{CH}_3] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{CH}_3] + k_3[\text{CH}_3\text{CO}] - 2k_4[\text{CH}_3]^2 \approx 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}]}{dt} = k_2[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{CH}_3] - k_3[\text{CH}_3\text{CO}] \approx 0 \quad (3)$$

$$k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] = 2k_4[\text{CH}_3]^2 \quad (4)$$

$$[\text{CH}_3] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{CH}_3\text{CHO}] \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} &= -k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\text{CH}_3\text{CHO}] \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{CH}_3\text{CHO}] = \\ &= -[\text{CH}_3\text{CHO}] \left(k_1 + k' \sqrt{[\text{CH}_3\text{CHO}]} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

A (3)-ast átrendezve a (2)-esbe be lehet helyettesíteni a k_3 -as tag helyére a k_2 -es tagot, és az ki is esik a két különböző előjelű k_2 -es tag miatt. Ezt két oldalra rendezve adódik (4), majd osztva $2k_4$ -gyel, gyököt vonva kapjuk (5)-öt, és ezt az (1)-be visszahelyettesítve, átrendezve jutunk a végső (6) formulához.

4. Feladat

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) = \exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1 + 120 \text{ K}} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \rightarrow T_1 = 651 \text{ K}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^n \exp\left(\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) = 0,746 \rightarrow \frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{0,746} = 1,34 \rightarrow 134\% - \text{ára nőtt.}$$