

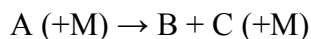
Gyakorlás a 2. ZH-ra

7. óra

Órai feladatok

1. Feladat

Tekintsük a következő unimolekulás nyomásfüggő sebességi együtthatóval rendelkező reakciót:



A reakció sebességi együtthatóját a nyomás függvényében mérve 1150 K-en az alábbi eredményeket kapták:

p / bar	$k_{\text{uni}} / \text{s}^{-1}$
$1,00 \cdot 10^{-5}$	$4,30 \cdot 10^{-5}$
$1,00 \cdot 10^{-4}$	$4,30 \cdot 10^{-4}$
$1,00 \cdot 10^{-3}$	$4,30 \cdot 10^{-3}$
$1,00 \cdot 10^{-1}$	$4,29 \cdot 10^{-1}$
$1,00 \cdot 10^{+1}$	$3,31 \cdot 10^{+1}$
$1,00 \cdot 10^{+8}$	$1,44 \cdot 10^{+2}$
$1,00 \cdot 10^{+9}$	$1,44 \cdot 10^{+2}$

- a) Határozzuk meg a 0 és végtelen nagy nyomásra extrapolált sebességi együtthatókat!
b) k_0 és k_∞ ismertében határozzuk meg k_{uni} értékét 3 bar nyomáson!

2. Feladat

Mekkora annak az unimolekulás reakciónak az aktiválási entalpiája, melynek a sebességi együtthatója kétszeresére növekszik, ha a hőmérsékletet 600 K-ről 20 %-al növeljük?

3. Feladat

A következő bimolekulás reakció sebességi együtthatóját mértük 800 K hőmérsékleten, két különböző nyomáson:



Mekkora a reakció 0 és végtelen nagy nyomásra extrapolált sebességi együtthatója, ezen a hőmérsékleten, ha 2 bar nyomáson $k_{\text{bi}} = 1,063 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, és 10 bar nyomáson $k_{\text{bi}} = 2,475 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$?

Képletek

$$k_{\text{uni}} \text{ vagy } k_{\text{bi}} = k_\infty \left(\frac{P_r}{P_r + 1} \right) \quad P_r = \frac{k_0 [M]}{k_\infty} \quad \ln k = \ln \left(\frac{k_B T}{h} \right) - \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}$$

Megoldások a 7. gyakorlat feladataihoz

1. Feladat

a) A táblázat alaján látható, hogy a két legnagyobb nyomás értéknél a nyomást tovább növelve már nem nő a sebességi együttható, tehát ez az érték k_∞ .

$$k_\infty = 1,44 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$$

Az első három értéknél a sebességi együttható lineárisan növekszik a nyomással, tehát ez már a 0 nyomású határérték. Ennek a növekedésnek a meredeksége lesz a k_0 .

$$k_{\text{uni}} = k_0 \cdot [\text{M}] \rightarrow k_0 = k_{\text{uni}}/[\text{M}]$$

$$[\text{M}] = \frac{p}{RT} = \frac{10^{-5} \cdot 10^5}{8,314 \cdot 1150} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} = 1,05 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

(A nyomást Pa-ban írtuk be, így a koncentráció mol m^{-3} -ben adódott!)

$$k_0 = \frac{k_{\text{uni}}}{[\text{M}]} = \frac{4,30 \cdot 10^{-5}}{1,05 \cdot 10^{-4}} \frac{\text{m}^3}{\text{mol s}} = 0,411 \frac{\text{m}^3}{\text{mol s}}$$

b) Ha $p = 3 \text{ bar} \rightarrow [\text{M}] = 3 \cdot 10^5 / (8,314 \cdot 1150) \text{ mol m}^{-3} = 31,38 \text{ mol m}^{-3}$.

$$P_r = k_0 [\text{M}] / k_\infty = 0,411 \cdot 31,38 / 1,44 \cdot 10^2 = 0,0896$$

$$k_{\text{uni}} = k_\infty \cdot (P_r / (P_r + 1)) \approx k_\infty \cdot P_r = 1,44 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1} \cdot 0,0896 = \underline{12,9 \text{ s}^{-1}}$$

2. Feladat

$$\ln k = \ln \left(\frac{k_B T}{h} \right) - \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}$$

Ismert, hogy $k_1 / k_2 = 1/2$ és $T_1 = 600 \text{ K}$, $T_2 = 600 \text{ K} \cdot 1,2 = 720 \text{ K}$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right) - \frac{\Delta_r H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta_r H^\ddagger = -R \cdot \frac{\ln(k_1/k_2) - \ln(T_1/T_2)}{1/T_1 - 1/T_2} \rightarrow \Delta_r H^\ddagger = \underline{15,3 \text{ kJ/mol}}$$

3. Feladat

1-es index: 2 bar; 2-es index: 10 bar.

$$[\text{M}]_1 = \frac{p_1}{RT} = \frac{200}{8,314 \cdot 800} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = 0,0301 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$[\text{M}]_2 = \frac{p_2}{RT} = \frac{1000}{8,314 \cdot 800} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = 0,150 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$P_r = \frac{k_0 [\text{M}]}{k_\infty} \rightarrow \frac{P_{r,1}}{P_{r,2}} = \frac{[\text{M}]_1}{[\text{M}]_2} = \frac{0,03}{0,15} = 0,2$$

$$\frac{k_{\text{bi},1}}{k_{\text{bi},2}} = \frac{1,063}{2,475} = 0,4295 = \frac{k_\infty \left(\frac{P_{r,1}}{P_{r,1} + 1} \right)}{k_\infty \left(\frac{P_{r,2}}{P_{r,2} + 1} \right)} = \frac{P_{r,1}(P_{r,2} + 1)}{P_{r,2}(P_{r,1} + 1)}$$

Két ismeretlen, két egyenlet
 $P_{r,1}$ -re és $P_{r,2}$ -re

$$\left. \begin{aligned} \frac{P_{r,1}}{P_{r,2}} &= 0,2 \\ \frac{P_{r,1}(P_{r,2} + 1)}{P_{r,2}(P_{r,1} + 1)} &= 0,4295 \end{aligned} \right\}$$

$$P_{r,1} = 0,2P_{r,2}$$

$$\frac{0,2P_{r,2}(P_{r,2} + 1)}{P_{r,2}(0,2P_{r,2} + 1)} = 0,4295$$

$$0,2(P_{r,2} + 1) = 0,4295(0,2P_{r,2} + 1)$$

$$0,2P_{r,2} + 0,2 = 0,0859P_{r,2} + 0,4295$$

$$P_{r,2} = \frac{0,4295 - 0,2}{0,2 - 0,0859} = 2,0$$

$$P_{r,1} = 0,2P_{r,2} = 0,40$$

(Elég csak az egyiket kiszámítani, ugyanis):

$$k_{bi} = k_{\infty} \left(\frac{P_r}{P_r + 1} \right) \rightarrow k_{\infty} = k_{bi} \left(\frac{P_r + 1}{P_r} \right) = \underline{3,72 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

$$P_r = \frac{k_0[M]}{k_{\infty}} \rightarrow k_0 = \frac{P_r \cdot k_{\infty}}{[M]} = \underline{4,96 \cdot 10^{11} \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}}$$