1. Elsőrendű:

Ⓑ

$A + B \rightarrow P$

3 5

−1,5 −1,5

1,5 3,5

$c_{A,0} = 3 \frac{mmol}{dm^3} \rightarrow c_{A,t} = 1,5 \frac{mmol}{dm^3}$

$c_{B,0} = 5 \frac{mmol}{dm^3} \rightarrow c_{B,t} = 3,5 \frac{mmol}{dm^3}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{\xi (c_{B,0} - c_{A,0})} \cdot \ln\left(\frac{c_{B,t}\, c_{A,0}}{c_{A,t}\, c_{B,0}}\right) = 94,5\ s$$

Ördög:

$A + B \rightarrow P$

3 5

−2,5 −2,5

0,5 2,5

$c_{A,0} = 3 \frac{mmol}{dm^3} \rightarrow c_{A,t} = 0,5 \frac{mmol}{dm^3}$

$c_{B,0} = 5 \frac{mmol}{dm^3} \rightarrow c_{B,t} = 2,5 \frac{mol}{dm^3}$

$t_{1/2} = 308,6\ s$

2. $A \xrightarrow{\xi_1} B + C$

$B \underset{\xi_{-2}}{\overset{\xi_2}{\rightleftharpoons}} C$

$C \xrightarrow{\xi_3} D$

$\frac{d[D]}{dt} = ?$ $\quad t = 1\ min$ $\quad [A]_0 = 0,51 \frac{mol}{dm^3}$

$\frac{d[B]}{dt} \approx 0$ és $\frac{d[C]}{dt} \approx 0$

$$\frac{d[B]}{dt} = \xi_1 [A] - \xi_2 [B] + \xi_{-2} [C] \approx 0$$

$$\frac{d[C]}{dt} = \xi_1 [A] + \xi_2 [B] - \xi_{-2} [C] - \xi_3 [C] \approx 0 \quad \Big\} \oplus$$

$$2\,\xi_1 [A] = \xi_3 [C]$$

(ξ_2-es és ξ_{-2}-es tagok kiesnek)

$$\frac{d[D]}{dt} = \xi_3 [C] = \xi_3 \cdot \frac{2\xi_1}{\xi_3} \cdot [A] = 2\xi_1 [A] = 2\xi_1 [A]_0 \cdot \exp(-\xi_1 t)$$

↑ Mivel A-t csak az első reakció fogyasztja => Egyszerű kin.

$$\frac{d[D]}{dt} = 2 \cdot 0,187\ s^{-1} \cdot 0,51 \frac{mol}{dm^3} \cdot \exp(-0,187\ s^{-1} \cdot 60\ s) = 2,557 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{dm^3 s}$$

3. $A + 2B + 2C \rightarrow D$

$$r = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B} \cdot c_C^{n_C}$$

2. és 4. sorból: $\left(\frac{145}{897}\right)^{n_A} = \frac{1{,}253 \cdot 10^{-3}}{1{,}192 \cdot 10^{-4}} \rightarrow n_A = 2{,}5$

1. és 2. sorból: $\left(\frac{208}{145}\right)^{2{,}5} \cdot \left(\frac{396}{248}\right)^{n_C} = \frac{3{,}901}{1{,}253} \rightarrow n_C = 0{,}5$

2. és 3. sorból: $\left(\frac{145}{486}\right)^{2{,}5} \cdot \left(\frac{503}{247}\right)^{n_B} \cdot \left(\frac{248}{312}\right)^{0{,}5} = \frac{1{,}253 \cdot 10^{-3}}{2{,}889 \cdot 10^{-2}} \rightarrow n_B = 0$

$$r = k \cdot c_A^{2{,}5} \cdot c_C^{0{,}5}$$

$$k = r \cdot c_A^{-2{,}5} \cdot c_C^{-0{,}5} \xrightarrow{\text{1. sorból}} k = 0{,}314 \ \frac{dm^6}{mol^2 s}$$

+) $c_A = 0{,}0124 \ \frac{mol}{dm^3}$

$c_B = 0{,}0756 \ \frac{mol}{dm^3}$

$c_C = 0{,}0254 \ \frac{mmol}{dm^3} = 2{,}54 \cdot 10^{-8} \ \frac{mol}{dm^3}$ → pseudo „felezési idő"

$$k' = k \cdot c_A^{2{,}5} = 0{,}314 \ \frac{dm^6}{mol^2 s} \cdot \left(0{,}0124 \ \frac{mol}{dm^3}\right)^{2{,}5} =$$

$$k' = 5{,}376 \cdot 10^{-6} \ \frac{mol^{0{,}5}}{dm^{1{,}5}} \cdot \frac{1}{s}$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) k' \cdot c_0^{n-1}} = \frac{2^{-0{,}5} - 1}{-0{,}5 \cdot 2 k' \cdot \left(2{,}54 \cdot 10^{-8} \ \frac{mol}{dm^3}\right)^{-0{,}5}} = 8{,}68 \ s$$

$$c_t^{1-n} = c_0^{1-n} + (n-1) k t \rightarrow t_{1/3} = \frac{(1/3 \, c_0)^{0{,}5} - c_0^{0{,}5}}{-0{,}5 \cdot 2 k'} = 17{,}72 \ s$$

$c_0 = 2 \cdot 2{,}54 \cdot 10^{-8} \ \frac{mol}{dm^3}$

4. a) Akkor keletkezik a két termék 1:1 arányban, ha $k_1(T) = k_2(T)$, azaz

$$A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,1}}{RT}\right) = A_2 \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{RT}\right)$$

$$\frac{A_1}{A_2} = \exp\left(\frac{1}{RT}\left(E_{a,1} - E_{a,2}\right)\right)$$

$$T = \frac{E_{a,1} - E_{a,2}}{R \cdot \ln(A_1/A_2)} = \underline{\underline{1350\ K}}$$

b) A gázelegy koncentrációja kezdetben:

$$c_{\text{össz}} = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = \frac{300\ kPa}{8{,}314\ \frac{kPa\,dm^3}{mol\,K} \cdot 1800K} = 0{,}02005\ \frac{mol}{dm^3}$$

A reakciók sorrendben:

$$A + B \xrightarrow{k_1} C + D$$

c	c	–	–
$-x$	$-x$	$\frac{k_1}{k_1+k_2}x$	$\frac{k_1}{k_1+k_2}x$
$c-x$	$c-x$	$\frac{k_1}{k_1+k_2}x$	$\frac{k_1}{k_1+k_2}x$

$$A + B \xrightarrow{k_2} E$$

c	c	–
$-x$	$-x$	$\frac{k_2}{k_1+k_2}x$
$c-x$	$c-x$	$\frac{k_2}{k_1+k_2}x$

Ill. $c = \frac{c_{össz}}{2}$

Tehát a $t = 0{,}5$ min időpillanatban az összkoncentráció:

$$2(c-x) + 2\cdot\frac{k_1}{k_1+k_2}\cdot x + \frac{k_2}{k_1+k_2}x = 2(c-x) + x\cdot\left(\frac{2k_1}{k_1+k_2} + \frac{k_2}{k_1+k_2}\right) =$$

$$= 2(c-x) + x\cdot\left(\frac{k_1}{k_1+k_2} + \frac{k_1+k_2}{k_1+k_2}\right) = 2c - x + \frac{k_1}{k_1+k_2}x$$

k_1 és k_2 meghatározható 1800K-en:

$$k_1 = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R\cdot 1800K}\right) = \cancel{5{,}68\cdot 10^{-2}}\ 1{,}11\ \frac{dm^3}{mol\,s}$$

$$k_2 = A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R\cdot 1800K}\right) = 0{,}829\ \frac{dm^3}{mol\,s}$$

$$k' = k_1 + k_2 = 1{,}94\ \frac{dm^3}{mol\,s} \leftarrow$$ A másodrendű bomlás látszólagos együtthatója

Ugyanis:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] - k_2[A][B] = -\underbrace{(k_1+k_2)}_{k'}[A][B]$$

Tehát:

$$c_t^{-1} = c_0^{-1} + k't \qquad \left(c_0 = 0{,}01003 \frac{mol}{dm^3}\right)$$

$$c_t = \left((0{,}01 \frac{mol}{dm^3})^{-1} + 1{,}94 \frac{dm^3}{mol \cdot 30\,s}\right)^{-1} = 6{,}33 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{dm^3}$$

$$x = c_0 - c_t = 0{,}01009 \frac{mol}{dm^3} - 6{,}33 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{dm^3} = 3{,}759 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{dm^3}$$

Tehát fél perc múlva az összkoncentráció:

$$c_{össz,2} = 2 \cdot c_0 - x + \frac{k_1}{k_1+k_2} \cdot x =$$

$$= 0{,}02005 \frac{mol}{dm^3} - 3{,}759 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{dm^3} + \frac{1{,}11}{1{,}94} \cdot 3{,}759 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{dm^3} =$$

$$= 0{,}01844 \frac{mol}{dm^3}$$

A nyomás tehát

$$p = cRT = 0{,}01844 \cdot 8{,}314 \cdot 1800 \text{ kPa} = 276 \text{ kPa}$$

(A)

1. $T_1 = 50\,^\circ C = 323{,}15\ K$

$\alpha_1 = 60\% \rightarrow c_t = 0{,}4\ c_0$

$T_2 = 70\,^\circ C = 343{,}15\ K$

$\alpha_2 = 85\% \rightarrow c_t = 0{,}15\ c_0$

$E_a = 97{,}43\ kJ/mol = 97430\ J/mol$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)}{A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)} = \exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) = \underline{0{,}1208}$$

Vizsgáljuk a 1, 2, 3-ad rendűt!

$n = 1 \Rightarrow \quad c_t = c_0 \cdot \exp(-kt) \rightarrow k = \dfrac{\ln(c_t/c_0)}{-t}$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\ln(c_{t,1}/c_0)}{\ln(c_{t,2}/c_0)} = \frac{\ln(0{,}4\,c_0/c_0)}{\ln(0{,}15\,c_0/c_0)} = \frac{\ln(0{,}4)}{\ln(0{,}15)}$$

$\frac{k_1}{k_2} = 0{,}483 \neq 0{,}1208 \Rightarrow$ nem elsőrendű.

$n = 2 \Rightarrow \quad c_t^{-1} = c_0^{-1} + kt \rightarrow k = \dfrac{c_t^{-1} - c_0^{-1}}{t}$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{t,1}^{-1} - c_0^{-1}}{c_{t,2}^{-1} - c_0^{-1}} = \frac{c_0^{-1}\left(0{,}4^{-1} - 1\right)}{c_0^{-1}\left(0{,}15^{-1} - 1\right)} = \frac{0{,}4^{-1} - 1}{0{,}15^{-1} - 1} =$$

$\frac{k_1}{k_2} = 0{,}2647 \neq 0{,}1208 \Rightarrow$ nem másodrendű.

$n = 3 \Rightarrow \quad c_t^{-2} = c_0^{-2} + 2kt \rightarrow k = \dfrac{c_t^{-2} - c_0^{-2}}{2t}$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{t,1}^{-2} - c_0^{-2}}{c_{t,2}^{-2} - c_0^{-2}} = \frac{c_0^{-2}\left(0{,}4^{-2} - 1\right)}{c_0^{-2}\left(0{,}15^{-2} - 1\right)} = \frac{0{,}4^{-2} - 1}{0{,}15^{-2} - 1}$$

$\frac{k_1}{k_2} = 0{,}1208$ ✓ $\Rightarrow$ A reakció harmadrendű.

2.

$$H_2O + SiCl_4 \xrightarrow{k_1} SiCl_3OH + HCl$$

$$H_2O + SiCl_3OH \xrightarrow{k_2} SiCl_2(OH)_2 + HCl$$

$$2\,SiCl_3OH \xrightarrow{k_3} SiCl_3OSiCl_3 + H_2O$$

a)

$$\frac{d[SiCl_3OH]}{dt} = k_1[H_2O][SiCl_4] - k_2[H_2O][SiCl_3OH] - 2k_3[SiCl_3OH]^2 = 0$$

másodfokú egyenlet megoldó képletéből:

$$[SiCl_3OH] = \frac{k_2[H_2O] - \sqrt{k_2^2[H_2O]^2 + 8k_1k_3[H_2O][SiCl_4]}}{-4k_3}$$

Csak a ⊖ megoldás jó, mert csak így lehet a $[SiCl_3OH]$ pozitív.

3. $A + B + 3C \rightarrow P$

$r = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B} \cdot c_C^{n_C}$ $\quad k, n_A, n_B, n_C = ?$

1. és 3. mérés: $\left(\frac{248}{158}\right)^{n_C} = \left(\frac{1{,}015 \cdot 10^{-2}}{5{,}159 \cdot 10^{-3}}\right) \rightarrow n_C = 1{,}5$

3. és 4. mérés: $\left(\frac{278}{987}\right)^{n_A} \cdot \left(\frac{158}{143}\right)^{1{,}5} = \left(\frac{5{,}159 \cdot 10^{-3}}{1{,}577 \cdot 10^{-2}}\right) \rightarrow n_A = 1$

1. és 2. mérés: $\left(\frac{278}{540}\right)^{1} \left(\frac{495}{102}\right)^{n_B} \cdot \left(\frac{248}{534}\right)^{1{,}5} = \left(\frac{1{,}015}{2{,}827}\right) \rightarrow n_B = 0{,}5$

$r = k \cdot c_A \cdot c_B^{0{,}5} \cdot c_C^{1{,}5}$

$k = r \cdot c_A^{-1} \cdot c_B^{-0{,}5} \cdot c_C^{-1{,}5} \xrightarrow{\text{1. sorból}} k = 420 \ \frac{dm^6}{mol^2 \cdot s}$

+) $c_A = 0{,}134 \ \frac{mol}{dm^3}$

$c_B = 0{,}856 \ \frac{mmol}{dm^3}$ → pseudo „felezési” rendű

$c_C = 0{,}302 \ \frac{mol}{dm^3}$

$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot k' \cdot c_0^{n-1}}$

$k' = k \cdot c_A \cdot c_C^{1{,}5} = 420 \ \frac{dm^6}{mol^2 \cdot s} \cdot 0{,}134 \ \frac{mol}{dm^3} \cdot \left(0{,}302 \ \frac{mol}{dm^3}\right)^{1{,}5}$

$k' = 9{,}34 \ \frac{mol^{0{,}5}}{dm^{1{,}5}} \cdot \frac{1}{s}$

$t_{1/2} = \frac{2^{-0{,}5} - 1}{-0{,}5 \cdot 9{,}34 \ \frac{mol^{0{,}5}}{dm^{1{,}5}} \cdot \frac{1}{s} \cdot \left(8{,}56 \cdot 10^{-7} \ \frac{mol}{dm^3}\right)^{-0{,}5}} = 5{,}79 \cdot 10^{-5} \ s$

$c_t^{+0{,}5} = c_0^{0{,}5} + 0{,}5 \, k' t$ $\quad C_0 = 2 \cdot 0{,}856 \ \frac{mmol}{dm^3} = 1{,}712 \ \frac{mm}{dm^3}$

$c_t = \frac{1}{3} c_0$

$t_{1/3} = \frac{(1/3 \, c_0)^{0{,}5} - c_0^{0{,}5}}{-0{,}5 \, k'} = 0{,}118 \ s$

4. $A \xrightarrow{k_1} B$

$A \xrightarrow{k_2} C$

$A \xrightarrow{k_3} D$

$[A]_0 = 0{,}02 \ \frac{mol}{dm^3}$

$t = 5 \ min$

$[B]_t = 0{,}41 \ \frac{mmol}{dm^3}$

$[C]_t = 13 \ \frac{mmol}{dm^3}$

$t_{1/2,A} = 184 \ s$

a) $\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A] - k_3[A] = -\underbrace{(k_1 + k_2 + k_3)}_{k'}[A]$

$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} \Rightarrow k' = \frac{\ln 2}{184 \ s} = 3{,}767 \cdot 10^{-3} \ s^{-1}$

A B, a C és a D $k_1 : k_2 : k_3$ arányban keletkezik.

5 perc alatt: $[A]_t = [A]_0 \cdot \exp(-k't) = 6{,}46 \cdot 10^{-3} \ \frac{mol}{dm^3}$

azaz $[A]_0 - [A]_t = 0{,}01354 \ \frac{mol}{dm^3}$ A fogyott.

Ebből B $\frac{k_1}{k_1+k_2+k_3} = \frac{k_1}{k'}$ arányban, C pedig $\frac{k_2}{k'}$ arányban keletkezett.

$\frac{k_1}{k'} \cdot 0{,}01354 \ \frac{mol}{dm^3} = 0{,}41 \ \frac{mmol}{dm^3} = 4{,}1 \cdot 10^{-4} \ \frac{mol}{dm^3}$

$k_1 = k' \cdot \frac{4{,}1 \cdot 10^{-4}}{0{,}01354} = \underline{1{,}14 \cdot 10^{-4} \ s^{-1}}$

$\frac{k_2}{k'} \cdot 0{,}01354 \ \frac{mol}{dm^3} = 13 \ \frac{mmol}{dm^3} = 1{,}3 \cdot 10^{-2} \ \frac{mol}{dm^3}$

$k_2 = k' \cdot \frac{1{,}3 \cdot 10^{-2}}{0{,}01354} = \underline{3{,}617 \cdot 10^{-3} \ s^{-1}}$

$k_3 = k' - k_2 - k_1 = \underline{3{,}6 \cdot 10^{-5} \ s^{-1}}$

b) $[C]_t = \frac{k_3}{k'} \cdot 0{,}01354 \ \frac{mol}{dm^3} = \underline{1{,}294 \cdot 10^{-4} \ \frac{mol}{dm^3}}$