

Fizikai kémia 2 – Reakciókinetika számolási gyakorlat

Házi feladatok

2017. őszi félév

A házi feladatokat papíron kell beadni a következő heti gyakorlaton, a leadás határideje a feladatnál feltüntetett péntek 13:00.

1. feladat (határidő: szept. 29.) – 5 pont

Fejezd ki a $\frac{dm_i}{dt}$ alakú reakciósebességet a $\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \cdot \frac{d\xi}{dt}$ és az $m_i = \frac{n_i}{V \cdot \rho}$ összefüggések alapján. Milyen feltételek mellett lesz arányos a $\frac{dm_i}{dt}$ alakú reakciósebesség a $\frac{d\xi}{dt}$ (definíció szerinti) reakciósebességgel?

2. feladat (határidő: szept. 29.) – 10 pont

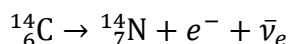
a) Számítsd ki a $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}$ reakció sebességi együtthatóját az átmenetiállapot-elmélet szerint 1300 K hőmérsékleten, az alábbiak ismeretében: $B_{\text{H}_2} = 60,853 \text{ cm}^{-1}$, a bomlási hullámszám $\tilde{\nu} = 4401,2 \text{ cm}^{-1}$, $B_{\text{H}_2^\ddagger} = 60,805 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_r E_0^\ddagger = 335,8 \text{ kJ/mol}$.

b) Számítsd ki a fordított irányú (bimolekulás) reakció sebességi együtthatóját is 1 dm^3 térfogatban, ha a rekombinációs reakcióban a reaktánsok és az átmeneti állapot közötti zérusponthoz tartó energia 0.

(Segítség: a H atomnak csak transzlációs módusa van, de alapállapota kétszeresen degenerált.)

3. feladat (határidő: szept. 29.) – 10 pont

Régészeti leletek kormeghatározására alkalmazott módszer az úgynevezett radiokarbon kormeghatározás. A módszer lényege, hogy a szén természetes ^{14}C izotópja nem stabil, radioaktív béta-bomlással 5730 éves felezési idővel bomlik. A bomlás egyenlete a következő:



A kormeghatározást az teszi lehetővé, hogy ismert az élő szervezetben a ^{14}C izotóp egyensúlyi aránya, ez $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 1,325 \cdot 10^{-12}$.

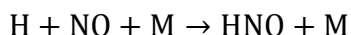
a) Egy csontváz leletet megvizsgálva azt találták, hogy benne ez az arány már lecsökkent $1,418 \cdot 10^{-14}$ -re. Milyen idős ez a lelet?

(+1 pont: Melyik régészeti korszakból származik?)

b) Mi a módszerrel meghatározható legrégebbi időpont, és mi a meghatározás pontossága éves skálán, ha a műszer kimutatási határa (a legkisebb koncentráció, amit még mérni lehet), és az ehhez tartozó hibahatár $(4,68 \pm 0,04) \cdot 10^7$ darab ^{14}C izotóp 1 g szénben?

4. feladat (határidő: szept. 29.) – 10 pont

Nitrogén-oxid tartalmú hidrogénégési rendszerekben meghatározó jelentőségű a következő elemi reakció:



Itt az M az úgynevezett harmadik test ütköző, azaz gyakorlatilag bármilyen molekula a gáztérben. (Ezáltal M koncentrációja az összkoncentráció)

Egy ilyen égési rendszert egy légköri nyomású, 780 °C-os reaktorban vizsgálva a mérés megkezdésekor a hidrogén atomok koncentrációja $9,24 \cdot 10^8$ részecske/cm³, a nitrogén-monoxid koncentrációja $4,69 \cdot 10^{10}$ részecske/cm³. Mekkora a fent leírt harmadrendű reakció sebességi együtthatója ezeken a körülményeken, ha 0,647 s alatt a hidrogén atomok koncentrációja a 0,5%-ára, a NO koncentráció a 20%-ára csökkent?

(A reaktánsokat más reakciók is fogyasztják, de feltesszük, hogy a megadott koncentrációváltozásokból a vizsgált elemi reakció sebességi együtthatóját tudjuk meghatározni.)

5. feladat (határidő: okt. 6.) – 8 pont

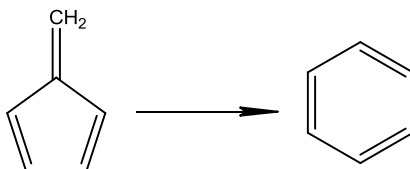
A NO₂ és fluor reakcióját a következő, elemi reakciókat tartalmazó mechanizmussal lehet leírni, magas nyomáson, 500 K hőmérsékleten:



Mennyi a fluor atomok kvázistacionárius koncentrációja, ha $[\text{NO}_2] = 2,80 \text{ mmol/dm}^3$ és $[\text{F}_2] = 0,50 \text{ mmol/dm}^3$?

6. feladat (határidő: okt. 6.) – 12 pont

A fulvén magas hőmérsékleten benzollá izomerizálódik:



Két különböző hőmérsékleten mérték a két anyagfajta koncentrációjának időbeli változását és a reakció sebességét. A mérési eredményeket a következő oldalon lévő táblázat tartalmazza.

a) Határozzuk meg az izomerizációs reakció rendjét!

b) Számítsuk ki a reakció aktiválási energiáját és a preexponenciális tényezőt!

c) Mekkora a fulvén és a benzol koncentrációja 1100 K-en, a reakció kezdete után 0,4 s elteltével, ha a kiindulási fulvén koncentráció ez esetben $0,015 \text{ mol dm}^{-3}$?

A fulvén izomerizációs reakciójának mérési eredményei ([F]: [fulvén], [B]: [benzol],
Mértékegységek: [F], [B]: mol dm⁻³, r: mol dm⁻³ s⁻¹)

	1000 K			1200 K		
t / s	[F]	[B]	r	[F]	[B]	r
0,0	1,00 · 10 ⁻²	0,00	2,76 · 10 ⁻²	2,00 · 10 ⁻²	0,00	1,36 · 10 ¹
0,1	7,84 · 10 ⁻³	2,16 · 10 ⁻³	1,70 · 10 ⁻²	2,90 · 10 ⁻⁴	1,97 · 10 ⁻²	2,86 · 10 ⁻³
0,2	6,44 · 10 ⁻³	3,56 · 10 ⁻³	1,15 · 10 ⁻²	1,46 · 10 ⁻⁴	1,99 · 10 ⁻²	7,26 · 10 ⁻⁴
0,5	4,20 · 10 ⁻³	5,80 · 10 ⁻³	4,87 · 10 ⁻³	5,87 · 10 ⁻⁵	1,99 · 10 ⁻²	1,17 · 10 ⁻⁴
1,0	2,66 · 10 ⁻³	7,34 · 10 ⁻³	1,95 · 10 ⁻³	2,94 · 10 ⁻⁵	2,00 · 10 ⁻²	2,94 · 10 ⁻⁵

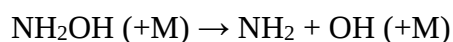
7. feladat (határidő: okt. 13.) – 12 pont

Adott a következő összetett reakció: A → 2 B. Mekkora a B anyag koncentrációja a reakció kezdetétől számított 1 óra múlva, ha az A anyag koncentrációja kezdetben 35 mmol/dm³, és az A anyag felezési ideje 31,7 perc, ha a reakció rendje

- a) 0; b) 0,5; c) 1; d) 1,5; e) 2; f) 3?

8. feladat (határidő: okt. 20.) – 10 pont

Tekintsük a következő nyomásfüggő unimolekulás reakciót:



a) Mekkora a reakció sebességi együtthatója 25 °C-on 1 bar nyomáson a Lindemann-modell alapján, ha a 0 és a végtelen nagy nyomásra extrapolált sebességi együtthatók a kibővített Arrhenius-egyenlet szerint a következő paraméterekkel írhatók le:

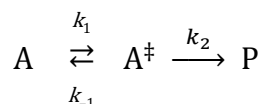
$$A_0 = 5,4 \cdot 10^{37} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, n_0 = -5,96, E_0 = 3,36 \cdot 10^4 \text{ K}$$

$$A_\infty = 1,4 \cdot 10^{20} \text{ s}^{-1}, n_\infty = -1,31, E_\infty = 3,22 \cdot 10^4 \text{ K}$$

b) Milyen mértékben változik a sebességi együttható, ha a nyomást azonos körülmények között 0,5; 2; 11-szeresére változtatjuk?

9. feladat (határidő: okt. 27.) – *5 + 8 pont

Az A → P reakció a következő mechanizmus szerint játszódik le:



A sebességi együtthatók értékei a következők:

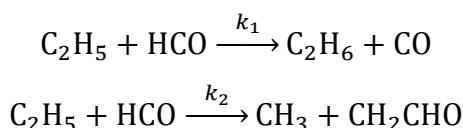
$$k_1 = 4,76 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}, k_{-1} = 7,07 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}, k_2 = 3,79 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}.$$

*a – szorgalmi) Mennyi idő alatt áll be az egyensúly a reaktáns és az átmeneti állapot között?

b) Mekkora az A → P reakció aktiválási entalpiája 25 °C-on, ha $\Delta_r S^\ddagger = 29,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$?

10. feladat (határidő: okt. 27.) – 12 pont

Egy reaktorban 2500 K hőmérsékleten az etil- és a formilgyökök között lejátszódó reakció nyomásfüggését vizsgálták. A tapasztalat azt mutatta, hogy az adott gyökök két reakcióúton is reagálnak egymással:



Az első reakció nem mutatott nyomásfüggést, $k_1 = 4,30 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ adódott a sebességi együttható értékére. A második reakció nyomásfüggést mutatott, a 0 és a végtelen nagy nyomásra extrapolált sebességi együtthatóra $k_0 = 1,77 \cdot 10^{13} \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, valamint $k_\infty = 2,55 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értékek adódtak.

a) Mekkora az etilgyök koncentrációja 1 μs elteltével 50 atm nyomáson, ha a nullának választott időpillanatban az etil- és a formilgyök sztöchiometrikus elegye a teljes gáztér 1 %-át töltötte ki?

b) Milyen arányban van ekkor az etán és a metilgyökök?

(A feladat megoldása során tegyük fel, hogy a vizsgált időintervallumban a fenti anyagfajták csak ebben a két reakcióban vesznek részt!)

***I. Szorgalmi feladat (határidő: nov. 10.) – 15 pont**

A 10. feladatban az etil- és a formilgyökök reakciója esetén a reakció nyomásfüggését a Lindemann-modell keretein belül írtuk le. A gyakorlatban azonban sokszor előfordul, hogy a nyomásfüggést nem lehet leírni ezzel a modellel, ahogy valójában ebben az esetben sem. További módszereket dolgoztak ki a nyomásfüggés leírására, gyakori megadási mód például az úgynevezett „PLOG” módszer. Ennek során a hőmérséklet- és nyomásfüggés együttes leírására különböző nyomásokon megadják a kibővített Arrhenius egyenlet paramétereit.

Ez a $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCO} \xrightarrow{k_2} \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CHO}$ reakció esetén a következőképp néz ki:

p / atm	$A / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	n	$E / (\text{kJ mol}^{-1})$
$1,000 \cdot 10^{-03}$	$9,200 \cdot 10^{+14}$	-1,299	10,48
$1,000 \cdot 10^{-02}$	$1,100 \cdot 10^{+15}$	-1,321	10,75
$1,000 \cdot 10^{-01}$	$5,700 \cdot 10^{+15}$	-1,518	13,33
$1,000 \cdot 10^{+00}$	$6,500 \cdot 10^{+18}$	-2,352	25,20
$1,000 \cdot 10^{+01}$	$1,900 \cdot 10^{+22}$	-3,249	44,27
$1,000 \cdot 10^{+02}$	$6,500 \cdot 10^{+19}$	-2,443	52,93

a) Válaszold meg a 10. feladat kérdéseit ezen adatok alapján!

b) Mi lehet az oka, hogy erre a reakcióra nem alkalmazható a Lindemann-modell?

c) Bizonyítsd be, hogy nem alkalmazható a Lindemann-modell!

***II. Szorgalmi feladat (határidő: nov. 10.) – 10 pont**

Határozd meg annak az unimolekulás reakciónak az aktiválási entalpiáját 35 °C-on, amely sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése az összetett Arrhenius egyenlet szerint írható le, a következő paraméterekkel: $A = 2,771 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$, $n = -4,485$, $E = 87,34 \text{ kJ/mol}$!

A számoláshoz kiindulásul a sebességi együttható logaritmusának a hőmérséklet reciproka szerinti deriváltját tekintsd!