

Fizikai kémia 2 – Reakciókinetika számolási gyakorlat

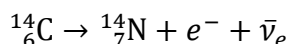
Házi feladatok

2017/18. tavaszi félév

A házi feladatokat papíron kell beadni a következő heti gyakorlaton, a leadás határideje a feladatnál fel van tüntetve.

1. Feladat (határidő: feb. 22. 10:00) – 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 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 1,325 \cdot 10^{-12}$.

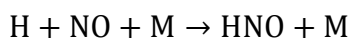
a) Egy csontváz leletet megvizsgálva azt találták, hogy benne ez az arány már lecsökkent $1,418 \cdot 10^{-14}$ -re. Milyen idős ez a lelet?

*Szorgalmi: Melyik régészeti korszakból származik? (+1 pont)

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?

2. Feladat (határidő: feb. 22. 10:00) – 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 $2,73 \cdot 10^{10}$ részecske/cm³, a nitrogén-monoxid koncentrációja $7,11 \cdot 10^8$ részecske/cm³. Mekkora a fent leírt harmadrendű reakció sebességi együtthatója ezeken a körülményeken, ha a NO koncentráció 9 perc 21 másodperc alatt az 5%-ára csökkent, és feltételezzük, hogy csak ez a egy reakció fogyasztja a reaktánsokat?

3. Feladat (határidő: márc. 1. 10:00) – 15 pont

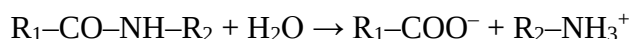
Az $A + B + 2 C \rightarrow D + 2 E$ reakció kinetikai viselkedését vizsgáljuk. Bizonyos okokból csak a reakció r_0 kezdeti sebességet tudjuk meghatározni, viszont a koncentrációkat kezdetben nem tudjuk megállapítani, csak bizonyos idő elteltével tudjuk mérni azokat ($[i]_t$). Ilyen körülmények mellett négy független mérést végzünk, különböző kiindulási koncentrációkkal, és mérjük a kezdeti reakciósebességet, valamint egy adott időpillanatban a koncentrációkat. A mérések eredményeit a következő táblázat foglalja össze:

$[A]_t /$ mol dm^{-3}	$[B]_t /$ mol dm^{-3}	$[C]_t /$ mol dm^{-3}	$[D]_t /$ mol dm^{-3}	$[E]_t /$ mol dm^{-3}	$r_0 /$ $\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
0,140	0,240	0,180	0,010	0,020	282
0,130	0,230	0,260	0,020	0,040	518
0,185	0,185	0,220	0,015	0,030	470
0,175	0,275	0,050	0,025	0,050	145

- a) Add meg, hogy melyik kísérletben mennyi volt a reaktánsok kiindulási koncentrációja a reakció sztöchiometriája alapján! ($[A]_0$, $[B]_0$, $[C]_0$ – 12 érték)
- b) Mekkora az egyes reaktánsok részrendje, ha csak egész vagy félegész értékek jöhetnek szóba? (n_A , n_B , n_C – 3 érték)
- c) Mekkora a reakció sebességi együtthatója? (k – 1 érték)
- d) Mekkora a reakciósebesség a négy különböző kísérletben, abban az időpillanatban, melyben a táblázatban foglalt koncentrációkat mértük? (r_t – 4 érték)

4. Feladat (határidő: márc. 8. 10:00) – 10 pont

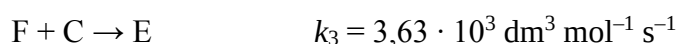
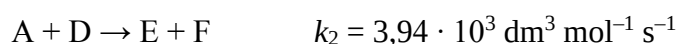
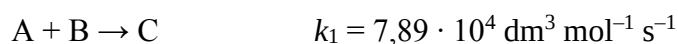
A peptidkötés vizes közegben lassú hidrolízisben bomlik a következő egyenlet szerint:



Egy peptidet 0,1 mM koncentrációban tartalmazó vizes oldatban párhuzamosan mértük a peptid koncentrációt 50 °C és 70 °C-on. Milyen arányban van jelen a peptid a két mérés esetében 1 hét elteltével, ha a reakció hőmérsékletfüggése leírható az egyszerű Arrhenius-egyenlettel, a következő paraméterek szerint: $A = 2,224 \cdot 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 65,11 \text{ kJ/mol}$. (A víz koncentrációja a sűrűségéből és moláris tömegéből adódóan $55,6 \text{ mol/dm}^3$ -nek vehető.)

5. Feladat (határidő: márc. 8. 10:00) – 10 + 5* pont (A c*) feladat szorgalmi.)

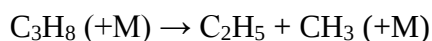
Az $A + B + D \rightarrow 2 E$ összetett reakcióra a következő elemi reakciókból álló reakció-mechanizmus írható fel:



- a) Írd fel a kinetikai differenciálegyenlet-rendszert a reakciómechanizmus alapján!
- b) Hogyan aránylik egymáshoz a különböző anyagfajták koncentrációváltozásának sebessége, ha a közttermékekre alkalmazható a kvázistacionárius közelítés?
- c*) Mekkora lesz $[E]$ a reakció kezdete után 15 másodperccel, ha a következőket tudjuk:
- A kvázistacionárius állapot a reakció kezdete után 5 másodperc múlva áll be.
 - Ekkor $[E]_{ss} = 1,27 \text{ mmol dm}^{-3}$
 - A közttermékek kvázistacionárius koncentrációja:
 $[C]_{QSSA} = 0,478 \text{ mmol dm}^{-3}$ és $[F]_{QSSA} = 0,267 \text{ mmol dm}^{-3}$

6. Feladat (határidő: márc. 22. 10:00) – 10 pont

A propán pirolízisének első lépését a következő unimolekulás reakció írja le, melynek sebességi együtthatója nyomásfüggést mutat:



A reakció 0 és végtelen nagy nyomásra extrapolált sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése a következő paraméterekkel írható le a kibővített Arrhenius-összefüggés szerint:

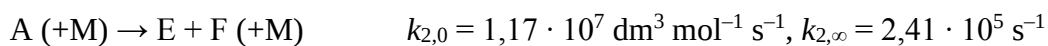
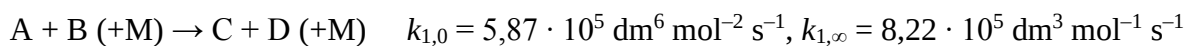
$$A_0 = 2,15 \cdot 10^{28} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, n_0 = -2,88, E_0 = 282 \text{ kJ/mol}$$

$$A_\infty = 1,18 \cdot 10^{23} \text{ s}^{-1}, n_\infty = -1,80, E_\infty = 371 \text{ kJ/mol}$$

A nyomás vagy a hőmérséklet kétszeresre emelésével növelhető-e meg nagyobb mértékben az unimolekulás sebességi együttható, ha eredetileg 700 K-en és 3 bar nyomáson végeztük a mérést?

7. Feladat (határidő: márc. 22. 10:00) – 12 pont

Tekintsük a következő, két nyomásfüggést mutató elemi reakcióból álló összetett reakciómechanizmust, a megadott 0 és végtelen nagy nyomásra extrapolált sebességi együtthatókkal:



Mekkora az A anyagfajta felezési ideje 15 atm nyomáson és 1100 °C-on, ha egy zárt, flexibilis falú tartály (izobár körülmények) kezdetben az A és B gáz 1:1000 arányú elegyét tartalmazza?