

## Reakciókinetika II.: Heterogén és elektrokémiai kinetika

F115. A  $N_2$ -molekulák (az effektív felületük  $0,165 \text{ nm}^2$ ) egy rétegben adszorbeálódnak  $1,00 \text{ g}$   $Fe/Al_2O_3$  katalizátoron  $77 \text{ K}$ -en, a nitrogén forráspontján. Felmelegítve  $0,0 \text{ °C}$ -ra a nitrogén térfogata  $760 \text{ torr}$  nyomáson  $2,86 \text{ cm}^3$ . Mekkora a katalizátor fajlagos felülete?

$$0 \text{ °C} - \text{on} : T = 273,15 \text{ K}$$

$$p = 101325 \text{ Pa}$$

$$V = 2,86 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$n = \frac{pV}{RT} = 1,27606 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\mathcal{N} = N_A \cdot n = 7,685715 \cdot 10^{19} \text{ db}$$

$$A_{\text{eff.}}^{N_2} = 0,165 \text{ nm}^2 / \text{db} = 1,65 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 / \text{db}$$

$$A_{\text{fajl.}} = A_{\text{eff.}}^{N_2} \cdot \mathcal{N} = 12,6814 \text{ m}^2 \text{ } 1,00 \text{ g katalizátorra}$$

terve számítva, azaz  $12,6814 \text{ m}^2 / \text{g}$ .

F116. Egy szilárd adszorbens 0,44 mg CO-ot köt meg 26,0 kPa nyomáson és 300 K hőmérsékleten. 300 K-en és 3,0 kPa nyomáson ez az érték 0,19 mg. Ismeretes, hogy az adszorpcióra a Langmuir-izoterma érvényes. Számítsuk ki mindkét esetben a relatív borítottság értékét.

$$\Theta (\text{relatív borítottság}) = \frac{\text{elfoglalt adszorpciós hely}}{\text{összes adszorpciós hely}}$$

$$\Theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad \text{ahol} \quad K = \frac{k_{\text{adszorpció}}}{k_{\text{deszorpció}}}$$

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{K p_1}{1 + K p_1} \cdot \frac{1 + K p_2}{K p_2}$$

$$\text{Legyen } \Theta_1 = 0,44 \text{ mg} \quad \Theta_2 = 0,19 \text{ mg}$$

$$p_1 = 26 \text{ kPa} \quad p_2 = 3 \text{ kPa}$$

$$\frac{0,44}{0,19} = \frac{26 \cdot K}{1 + 26 \cdot K} \cdot \frac{1 + 3 \cdot K}{3 \cdot K} = \frac{26(1 + 3 \cdot K)}{3(1 + 26 \cdot K)}$$

$$0,2672(1 + 26 \cdot K) = 1 + 3 \cdot K$$

$$0,2672 + 6,94737 \cdot K = 1 + 3 \cdot K$$

$$3,94737 \cdot K = 0,73279$$

$$K = 0,185641$$

$$\Theta_1 = \frac{K p_1}{1 + K p_1} = \frac{4,826666}{5,826666} = \underline{\underline{0,82837}} \quad (26 \text{ kPa-on})$$

$$\Theta_2 = \frac{K p_2}{1 + K p_2} = \frac{0,556923}{1,556923} = \underline{\underline{0,35771}} \quad (3 \text{ kPa-on})$$

F117. Átlagosan mennyi ideig marad (a deszorpció felezési idejével leírva) egy hidrogénatom 298 K-en egy adott felületen, ha a deszorpció aktiválási energiája

a. 15 kJ mol<sup>-1</sup>, illetve

b. 150 kJ mol<sup>-1</sup>.

Legyen  $\tau_0 = 0,10$  ps. Milyen hosszú ez az időtartam 1000 K hőmérsékleten? (c.) d.)

Ésrendű reakcióra az átlagos időtartam ( $T$ ) képletébe:

$T$ : folyamatos valószínűségi változó,

$F$ : eloszlásfüggvény,

$f$ : eloszlás sűrűségfüggvény.

$$F = 1 - e^{-kt}$$

$$f(t) = \frac{dF}{dt} = k \cdot e^{-kt}$$

$$T = \int_{t=0}^{\infty} t \cdot f(t) dt = \int_0^{\infty} t \cdot k \cdot e^{-kt} dt = \left[ -t \cdot e^{-kt} - \frac{1}{k} e^{-kt} \right]_0^{\infty} =$$

$$= 0 - \left( -\frac{1}{k} \right) = \frac{1}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$\rightarrow T = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \text{ vagy } t_{1/2} = T \cdot \ln 2$$

ugyanarról:  $t_{1/2} = T_0 \cdot e^{\frac{E_{des.}}{2T}}$

Azaz a mi képletünkben rögzített

$$t_{1/2} = 10^{-13} \text{ s} \cdot e^{\frac{E_{des.}}{8,314 \cdot T}}$$

a)  $T = 298 \text{ K}$

$$E_{des.} = 15000 \text{ J/mol}$$

$$t_{1/2} = 10^{-13} \cdot e^{\frac{15000}{8,314 \cdot 298}} = \underline{\underline{4,259 \cdot 10^{-11} \text{ s}}}$$

b)  $T = 298 \text{ K}$

$$E_{des.} = 150.000 \text{ J/mol}$$

$$t_{1/2} = \underline{\underline{1,9658 \cdot 10^{13} \text{ s}}}$$

c)  $T = 1000 \text{ K}$

$$E_{des.} = 15.000 \text{ J/mol}$$

$$t_{1/2} = \underline{\underline{6,075 \cdot 10^{-13} \text{ s}}}$$

d)  $t_{1/2} = \underline{\underline{6,8462 \cdot 10^{-6} \text{ s}}}$

- Nagyobb aktiválási  $E$  hatására a felezési idő nő.

- A hőmérséklet növelésével a tartózkodási idő csökken.

F118. A HI erősen kötődik az arany felületén, de igen kevésbé a platinán. Tételezzük fel, hogy az adszorpció követi a Langmuir-izotermát. Mekkora a HI bomlásának rendősége a két fémfelületen?

$$\sigma = k \cdot \Theta = \frac{k \cdot Kp}{1 + Kp}$$

Arany:  $K = \frac{k_{\text{adszorpció}}}{k_{\text{deszorpció}}} = \text{nagy érték (erős kötődés)}$

$$\sigma \approx \frac{k \cdot Kp}{Kp} = k \rightarrow \underline{\underline{\text{nulladrendű}}}$$

Platina:  $K = \frac{k_{\text{adszorpció}}}{k_{\text{deszorpció}}} = \text{kis érték (gyenge kötődés)}$

$$\sigma \approx \frac{k \cdot Kp}{1} = k \cdot K \cdot p \rightarrow \underline{\underline{\text{elsőrendű}}}$$

F119. Az aceton  $s$  adszorpciója aktív szénen, vizes oldatban a következőképpen változik az oldat  $c$  koncentrációjával 18 °C-on:

$c / (\text{mmol dm}^{-3})$	15,0	23,0	42,0	84,0	165	390	800
$s / (\text{mmol aceton}/1,00 \text{ g szén})$	0,60	0,75	1,05	1,50	2,15	3,50	5,10

A Langmuir-, a Freundlich- vagy a Tyomkin-féle izoterma írja le a legjobban az adatokat?

*Valamennyi izotermát le kell vizsgálni!*

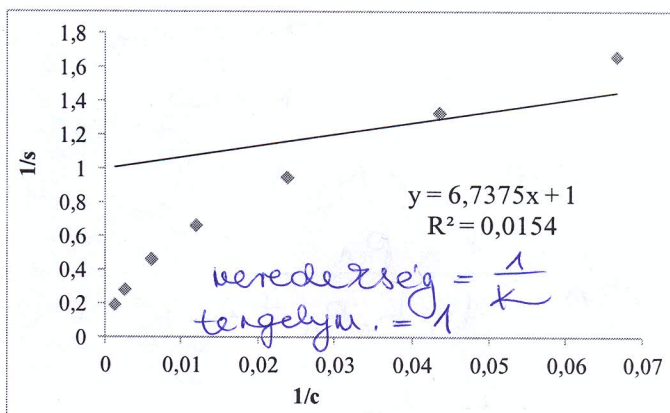
$1/c$	0,06667	0,04348	0,02381	0,01190	0,00606	0,00256	0,00125
$\ln c$	2,70805	3,13549	3,73767	4,43082	5,10595	5,96615	6,68461
$1/s$	1,66667	1,33333	0,95238	0,66667	0,46512	0,28571	0,19608
$\ln s$	-0,51083	-0,28768	0,04879	0,40547	0,76547	1,25276	1,62924

Langmuir-izoterma:

$$s = \frac{k \cdot c}{1 + k \cdot c}$$

$$\frac{1}{s} = \frac{1 + k \cdot c}{k \cdot c} = \frac{1}{k \cdot c} + 1$$

*rossz illeszkedés!*



Freundlich-izoterma:

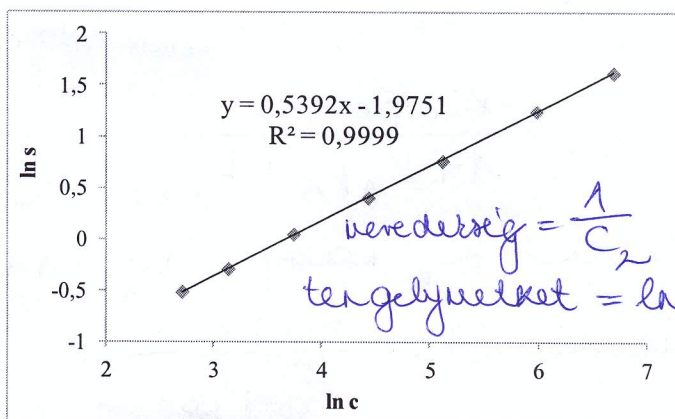
$$s = C_1 \cdot p^{1/C_2}$$

*( $C_1$  és  $C_2$  konstansok)*

$$s = C_1 \cdot c^{1/C_2}$$

$$\ln s = \ln C_1 + \frac{1}{C_2} \ln c$$

Jó illeszkedés!

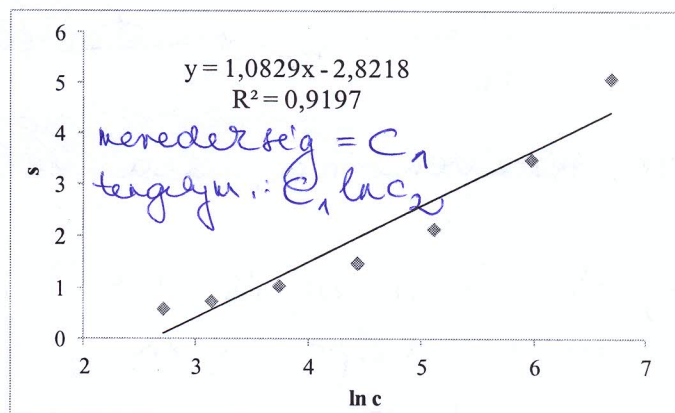


Tyomkin-izoterma:

$$s = C_1 \ln(C_2 \cdot p)$$

$$s = C_1 \cdot \ln(C_2 \cdot c) = C_1 \ln C_2 + C_1 \ln c$$

*Neu tül jó illeszkedés.*

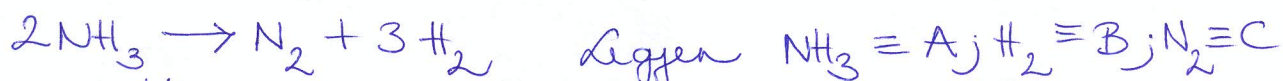


F120. Az ammónia Pt-felületen történő katalitikus bomlásakor, 1000 °C-on a képződő hidrogén (a többi gázhoz képest) nagyon erősen kötődik a felülethez.

- a. Mutassuk meg, hogy ekkor  $\frac{d p(\text{NH}_3)}{dt} = -k_c \frac{p(\text{NH}_3)}{p(\text{H}_2)}$ .
- b. Igazoljuk, hogy e sebességi egyenlet alapján a  $(1/t) \cdot \ln(p/p_0)$  értékeket  $(p-p_0)/t$  függvényében ábrázolva (ahol  $p = p(\text{NH}_3)$ ) egyenest kell kapnunk.
- c. A következő adatokkal ellenőrizzük a sebességi egyenlet érvényességét, és határozzuk meg  $k_c$  értékét.

$t/s$	0	30	60	100	160	200	250
$p(\text{NH}_3)/\text{torr}$	100	88	84	80	77	74	72

a) A képlet  $t=0$ -nál nem használható,  
nagyon erős kötődésnél nem használható.



$$\Theta_A = \frac{k_A p_A}{1 + k_A p_A + k_B p_B + k_C p_C}$$

$$\Theta_B = \frac{k_B p_B}{1 + k_A p_A + k_B p_B + k_C p_C}$$

$$\Theta_C = \frac{k_C p_C}{1 + k_A p_A + k_B p_B + k_C p_C}$$

Mivel  $k_B$  nagy, így  $1 + k_A p_A + k_B p_B + k_C p_C \approx k_B p_B$ ,

azaz  $\Theta_A = \frac{k_A p_A}{k_B p_B}$

$$v = -\frac{d p_A}{dt} = k \Theta_A = \frac{k k_A p_A}{k_B p_B}, \text{ azaz a feladat}$$

a. részben megadott sebesség érvényes, és  $k_c = \frac{k k_A}{k_B}$

b) Az ábrázolás  $t=0$ -nál nem működik! A többi ról ponton, ha elhanyagolható a megöltött  $\text{H}_2$  a gásterben levő köz képest:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dp_A}{dt} &= -k_c \cdot \frac{p_A}{p_B} \\ p_B &= (p_{A0} - p_A) \cdot \frac{3}{2} \end{aligned} \right\} \frac{dp_A}{dt} = -\frac{k_c \cdot p_A \cdot 2}{(p_{A0} - p_A) \cdot 3}$$

$$\int_{p_{A0}}^{p_A} \frac{dp_A (p_{A0} - p_A) \cdot 3}{p_A \cdot 2} = - \int_0^t k_c dt$$

$$\frac{3}{2} \int_{p_{A0}}^{p_A} \frac{p_{A0} dp_A}{p_A} - \frac{3}{2} \int_{p_{A0}}^{p_A} dp_A = -k_c t$$

$$\frac{3}{2} p_{A0} \ln \frac{p_A}{p_{A0}} - \frac{3}{2} (p_A - p_{A0}) = -k_c t \quad | :t$$

$$\frac{\frac{3}{2} p_{A0} \ln \frac{p_A}{p_{A0}}}{t} = -k_c + \frac{3}{2} \frac{p_A - p_{A0}}{t} \quad | : \frac{3 p_{A0}}{2}$$

$$\underbrace{\frac{1}{t} \ln \frac{p_A}{p_{A0}}}_y = \underbrace{\frac{1}{p_{A0}} \cdot \frac{p_A - p_{A0}}{t}}_x - \underbrace{\frac{2k_c}{3 p_{A0}}}_{\text{tengelymetszet}}$$

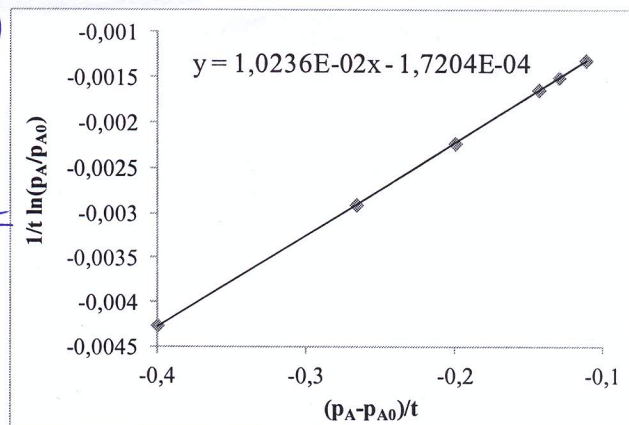
$(p_A - p_{A0})/t$	—	-0,4000000	-0,2666667	-0,2000000	-0,1437500	-0,1300000	-0,1120000
$1/t \ln(p_A/p_{A0})$	—	-0,0042611	-0,0029059	-0,0022314	-0,0016335	-0,0015055	-0,0013140

$$\frac{1}{p_{A0}} \approx \frac{1}{100} \quad (\text{méréad., } 1,023 \cdot 10^{-2})$$

tengelymetszet:

$$1,7204 \cdot 10^{-4} = \frac{2k_c}{3 p_{A0}} = \frac{2k_c}{300}$$

$$k_c = \underline{\underline{90258 \text{ torr/s}}}$$



F121. Becsüljük meg a határáram-sűrűséget egy elektród felületén, amelynek oldatában az  $\text{Ag}^+$ -ionok koncentrációja  $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$   $25,0^\circ\text{C}$ -on. A Nernst-féle réteg vastagsága  $0,40 \text{ mm}$ . Az  $\text{Ag}^+$ -ionok végtelen híg oldatbeli vezetése  $25,0^\circ\text{C}$ -on  $61,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

Nernst - Einstein egyenlet:

$$\lambda = z u F = \frac{z^2 D F^2}{RT}$$

$u$ : ion mozgásképesség

Einstein-összefüggés:

$$D = \frac{uRT}{zF}$$

$$D = \frac{\lambda RT}{z^2 F^2}$$

$$j = \frac{zFDc}{\delta} = \frac{zF \frac{\lambda RT}{z^2 F^2} c}{\delta} = \frac{\lambda RTc}{zF\delta}$$

$$= \frac{61,9 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2/\text{mol} \cdot 8,314 \text{ J/(mol K)} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 2,5 \text{ mol/m}^3}{1,96485 \text{ C/mol} \cdot 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}}$$

$$= 0,99939 \text{ S F m}^{-2} \text{ C}^{-1} = \underline{\underline{0,99939 \text{ A/m}^2}}$$

(Mértékegység átváltások:  $V \cdot C = \text{F}$   
 $V \cdot S = A$ )



F122. A  $H^+$ -ionok leválásának tipikus csereáram-sűrűsége  $0,79 \text{ mA cm}^{-2}$ . Mekkora az áramsűrűség azokon az elektródokon, amelyeken a túlfeszültség

- 10 mV,
- 100 mV
- 0,50 V?

Legyen  $\alpha = 0,50$  és a hőmérséklet  $25,0^\circ\text{C}$ .

Butler - Volmer egyenlet:

$$j = j_0 \left\{ e^{(1-\alpha)\phi \cdot n} - e^{-\alpha \phi \cdot n} \right\}$$

$\alpha$ : áttelepési tényező  
(értéke  $\phi$  és  $1$  között változhat, de részletlenség garancia  $1/2$  körüli.)

Ita  $\alpha = 0,5$ :

$$j = j_0 \left\{ e^{0,5 \cdot \phi \cdot n} - e^{-0,5 \cdot \phi \cdot n} \right\} = 2 j_0 \sinh(0,5 \cdot \phi \cdot n)$$

Matematika:  $\sinh x = \frac{1}{2} (e^x - e^{-x})$   
(sh)

$$j_0 = 0,79 \text{ mA/cm}^2$$

$$\phi = \frac{F}{2T} = \frac{96485}{8,314 \cdot 298,15} = 38,924$$

a)  $\eta = 10 \text{ mV} = 0,010 \text{ V}$

$$0,5 \cdot \phi \cdot \eta = 0,194618881$$

$$j = 2 \cdot 0,79 \cdot \sinh(0,194618881) = \underline{\underline{0,30944 \text{ mA/cm}^2}}$$

b)  $\eta = 100 \text{ mV} = 0,100 \text{ V}$

$$0,5 \cdot \phi \cdot \eta = 1,946188812$$

$$j = \underline{\underline{574187 \text{ mA/cm}^2}}$$

c)  $\eta = -0,5 \text{ V}$

$$0,5 \cdot \phi \cdot \eta = -9,730944$$

$$j = -13296 \text{ mA/cm}^2 = \underline{\underline{13,296 \text{ A/cm}^2}}$$

F123. A  $H^+$ -ion leválására cinkelektrodán a cseréáramsűrűség körülbelül  $5 \cdot 10^{-11} \text{ A cm}^{-2}$ . Leválhat-e a cink egységnyi aktivitású vizes oldatából erre az elektródra? Legyen  $\alpha = 0,50$  és a hőmérséklet  $25^\circ\text{C}$ .  $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ .

A Zn akkor válhat le  $1,00$  aktivitású oldatból, ha a potenciál kisebb, mint  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus$ .  
Ekkor a hidrogénáram az Zn-elektrodán:

$$j(H^+) = 5 \cdot 10^{-11} \text{ A/cm}^2 \cdot \left\{ e^{0,5 \cdot f \cdot \eta} - e^{-0,5 \cdot f \cdot \eta} \right\}$$

$$f = \frac{F}{2T} = 38,924$$

$$\eta = E_{\text{működési}} - E_{\text{egyensúlyi}} = 0 - (-0,76) = 0,76 \text{ V}$$

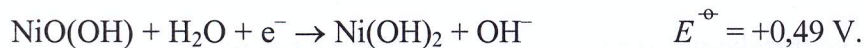
$$0,5 \cdot f \cdot \eta = 14,791$$

$$j(H^+) = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-11} \cdot \sinh(14,791) = 1,326 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$$

Kevesebb  $H_2$  válhat le (nehézebb  $H_2$  fejlődés csak akkor van, ha  $j(\text{min}) = 1 \mu\text{A/cm}^2$ . Ez kb. azt jelenti, hogy 1 óra alatt  $1 \text{ cm}^3 H_2$  fejlődik.)

→ Kválik a Zn,

F124. Számítsuk ki a Ni-Cd cella feszültségét és a maximális teljesítményét, ha az áramerősség 100 mA és a hőmérséklet 25,0 °C. A rendelkezésre álló standard redoxipotenciál értékek a következők:



Standard elektromotoros erő:  $E = 0,49 - (-0,81) =$   
 $= \underline{\underline{1,30 \text{ V}}}$

$$P = I \cdot E = 0,1 \text{ A} \cdot 1,30 \text{ V} = \underline{\underline{0,13 \text{ W}}}$$

## Önellenőrző (igaz/hamis) tesztkérdések

- T65. A geometriai hibák a kristályok felületén, a kémiai hibák pedig a kristályok belsejében fordulhatnak elő.  $\#$  *Fordultra!*
- T66. Fotoemissziós spektroszkópiával a kémiai hibákat lehet vizsgálni. |
- T67. Az adszorpció térfogatban, míg az abszorpció felületen történő elnyelődést vagy megkötődést jelent.  $\#$  *Fordultra!*
- T68. Az adszorpció a kötődés jellege és erőssége alapján két csoportba osztható: fiziszorpcióra és kemiszorpcióra. |
- T69. A Langmuir-izoterma a több rétegben történő adszorpciós folyamatokat írja le.  $\#$
- T70. A Langmuir-izoterma telítési értéke attól függ, hogy milyen az adszorpció és a deszorpció egymáshoz viszonyított sebessége. |
- T71. Az adszorpció rendszerint exoterm folyamat, ezért mértéke nő a hőmérséklet emelésével.  $\#$
- T72. A többrétegű fiziszorpcióra a BET-izoterma érvényes. |
- T73. Heterogén katalitikus folyamatokban a reaktánsok és a termékek különböző fázisokban vannak.  $\#$
- T74. A Langmuir-Hinshelwood-mechanizmusnál mindkét reaktáns adszorbeálódik a katalizátor felületén, és ott játszódik le a reakció. |
- T75. A heterogén katalitikus folyamatoknak nincs túl nagy ipari jelentősége.  $\#$
- T76. A dinamikus elektrokémiában tárgyalt folyamatoknál egyensúly áll be.  $\#$
- T77. A nemegyensúlyi elektrokémiában a feszültség és az áramerősség kapcsolatát vizsgáljuk. |
- T78. Elektrolízis csak külső feszültségforrás hatására következik be, ami az egyensúlyi cellapotenciálnál nagyobb túlfeszültséggel váltható csak ki.  $\#$  *A túlfeszültség nem feltétlenül nagyobb.*
- T79. Egy adott elektrokémiai rendszerben a kapocsfeszültség mindig nagyobb, mint a túlfeszültség.  $\#$
- T80. A működő, áramtermelő galvánecellában fellépő kapocsfeszültség kisebb, mint az árammentes cellában mérhető egyensúlyi cellapotenciál. |
- T81. Nagy túlfeszültség esetén az elektródfolyamat sebességét az elektródfelületen történő töltésátvitel sebessége határozza meg.  $\#$
- T82. Nagy túlfeszültség esetén az elektródfolyamat sebességét az iondiffúzió határozza meg. |
- T83. A túlfeszültség az aktiválási szabadentalpiát módosítja. |
- T84. Az elektrolízis során levált anyag tömege egyenesen arányos az elektrolízis idejével és fordítottan arányos az alkalmazott áramerősséggel.  $\#$