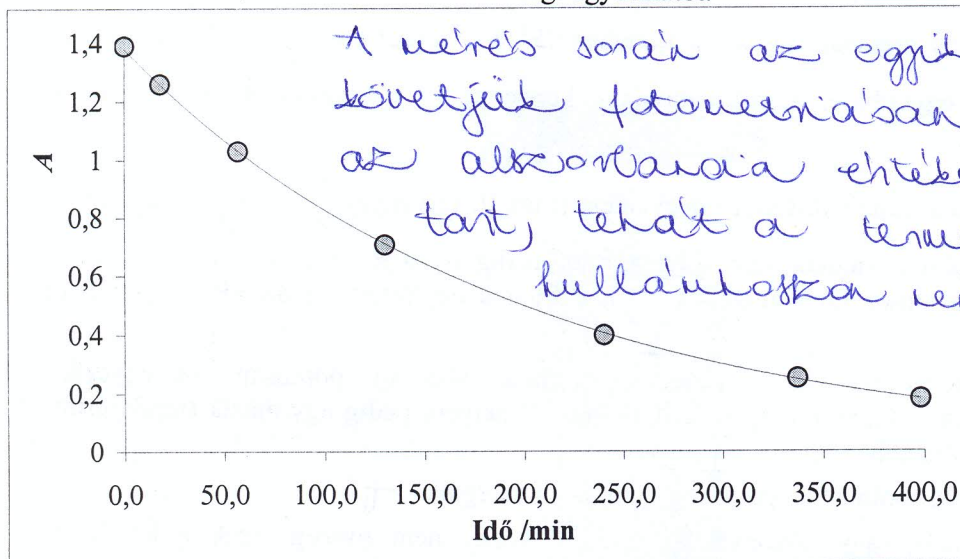


Reakciókinetika I.: Homogén rendszerek

F86. Egy reakció sebességét az oldat abszorbanciájának (A) a mérésével követték:

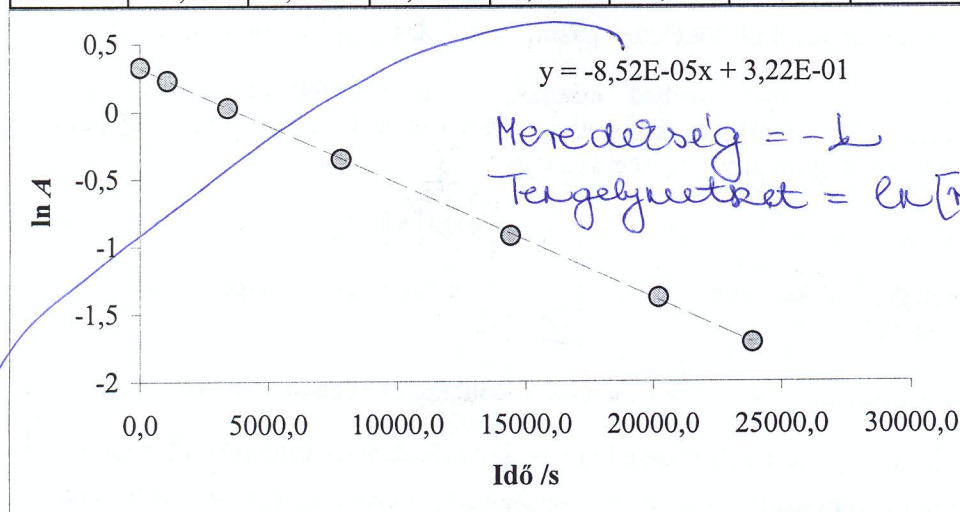
Idő /min	0,0	18,0	57,0	130	240	337	398
A	1,39	1,26	1,03	0,706	0,398	0,251	0,180

A Lambert-Beer-törvény érvényességét feltételezve mutassa meg, hogy a reakció elsőrendű, és számítsa ki a sebességi együtthatót.



Elsőrendű kinetika: $\ln[\text{reakt.}] - \ln[\text{reakt.}]_0 = -kt$
 $\ln[\text{reakt.}] = -kt + \ln[\text{reakt.}]_0$ $A = \epsilon \cdot c \cdot l$
 $\ln \frac{A}{\epsilon \cdot l} = -kt + \ln[\text{reakt.}]_0$
 $\ln A = -kt + \ln[\text{reakt.}]_0 + \ln(\epsilon \cdot l)$

Idő /s	0,0	1080,0	3420,0	7800,0	14400,0	20220,0	23880,0
$\ln A$	0,3293	0,23111	0,02956	-0,34814	-0,9213	-1,3823	-1,7148



$(\ln A) - t$ függvény egyenes, tehát a reakció elsőrendű.

$k = \underline{\underline{8,52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}}}$

F87. Az aceton vizes oldatban, savas közegben végbemenő brómozási reakcióját az enolizációs lépés szabályozza. $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]_0 \gg [\text{Br}_2]_0$ esetén a reakciósebesség:

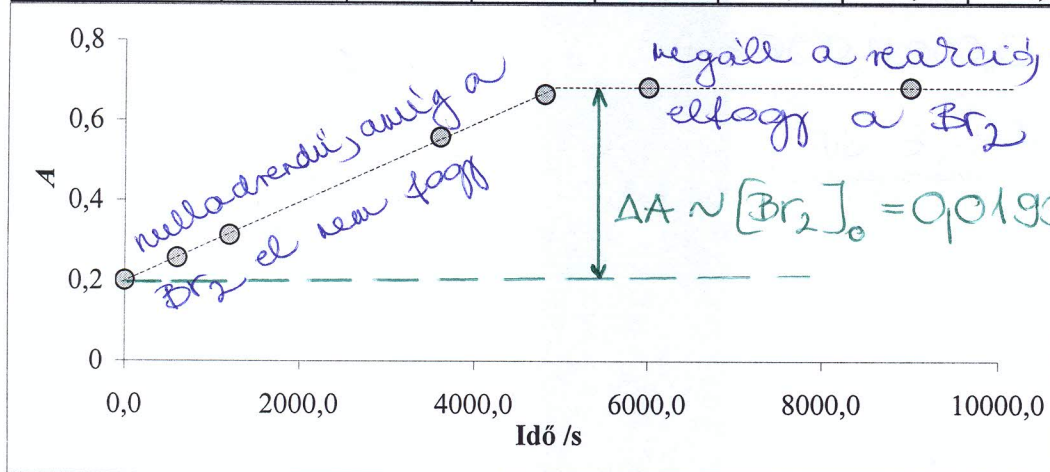
$$-\frac{d[\text{Br}_2]_0}{dt} = k [(\text{CH}_3)_2\text{CO}].$$

23,0 °C-on és 0,040 mol dm⁻³ H₂SO₄-oldatban, ha a kezdeti koncentrációk: $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]_0 = 0,645 \text{ mol dm}^{-3}$ és $[\text{Br}_2]_0 = 0,0193 \text{ mol dm}^{-3}$, a következő spektrofotometriásan mért abszorbancia (A) adatok alapján határozza meg a k értékét.

Idő / s	0,0	600	1200	3600	4800	6000	9000
A	0,201	0,257	0,313	0,558	0,665	0,683	0,683

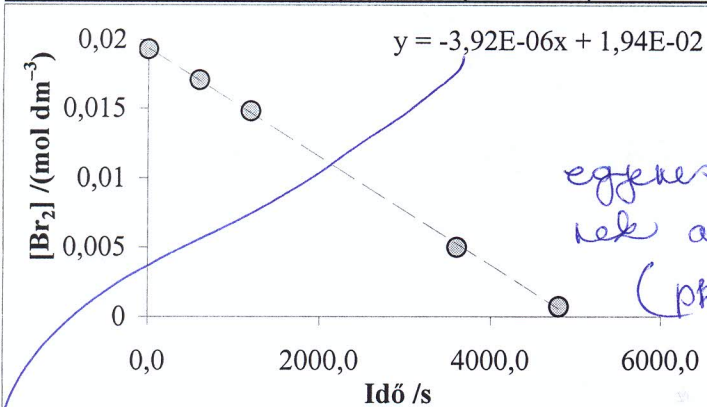
Talán ilyen tényleg (közötti) lépődésért követjük fotometriában, de a kiindulási elegyet is van valamilyen (A=0,201)

Idő / s	0,0	600	1200	3600	4800	6000	9000
A	0,201	0,257	0,313	0,558	0,665	0,683	0,683



Az ábrából láthatóan két pontos pont van:
 ha $[\text{Br}_2]_0 = 0,0193 \text{ M}$ akkor $A_0 = 0,201$
 ha $[\text{Br}_2]_\infty = 0 \text{ M}$ akkor $A_\infty = 0,683$
 Ez alapján $[\text{Br}_2] = \frac{(0,683 - A) \cdot 0,0193}{0,683 - 0,201}$

$[\text{Br}_2] / (\text{mol dm}^{-3})$	0,0193	0,017058	0,014815	0,005005	0,000721	0	0
--	--------	----------	----------	----------	----------	---	---



Az első öt ponthoz (ahol $[\text{Br}_2] \neq 0$) egészen illeszthető, aminek a meredeksége $= -k_p \cdot t$ (pseudo-nulladrendű sebességi állandó, azaz a sebesség

végül konstanst lesz.)

$$v = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = 3,92 \cdot 10^{-6} \text{ M/s} = k [\text{acetan}]$$

$$k = \frac{v}{[\text{acetan}]} = \frac{3,92 \cdot 10^{-6} \text{ M/s}}{0,645 \text{ M}} = \underline{\underline{6,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}}}$$

- F88. A ^{14}C radioaktív izotóp kinetikailag elsőrendű, 0,160 MeV energiájú β -bomlásának felezési ideje 5730 év. Egy régészeti minta faanyagának ^{14}C -izotóp tartalma 72 %-a az élő fákénak. Milyen korú a lelet?

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 0,000120968 \text{ év}^{-1}$$

$$n = n_0 \cdot e^{-kt} \quad (\text{elsőrendű kinetika})$$

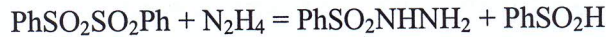
$$\frac{n}{n_0} = e^{-kt}$$

$$0,72 = e^{-0,000120968 \cdot t}$$

$$0,3285 = 0,000120968 t$$

$$\underline{t = 2715,6 \text{ év}}$$

F89. A fenil- α -diszulfon hidrazinnal lejátszódó nukleofil reakciójának egyenlete a következő:



Hidrazinfelesleg, valamint $[\text{diszulfon}]_0 = 3,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ esetén a reakció pseudo-elsőrendű, és a pseudo-elsőrendű sebességi együttható (k_Ψ) a következőképpen változik a hidrazin koncentrációjával:

$10^2 \cdot [\text{N}_2\text{H}_4] / (\text{mol dm}^{-3})$	0,50	1,00	1,60	2,0	3,0	4,0
k_Ψ / s^{-1}	0,085	0,176	0,30	0,41	0,67	0,95

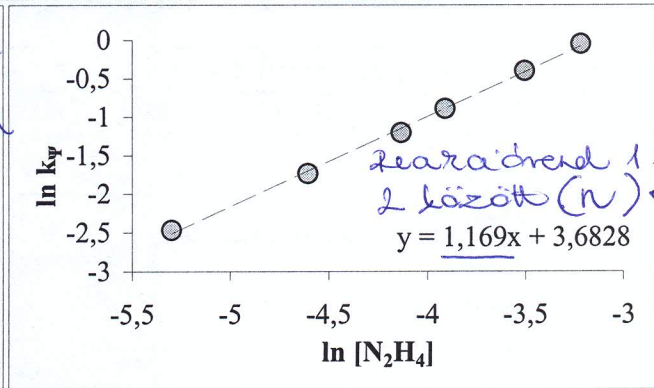
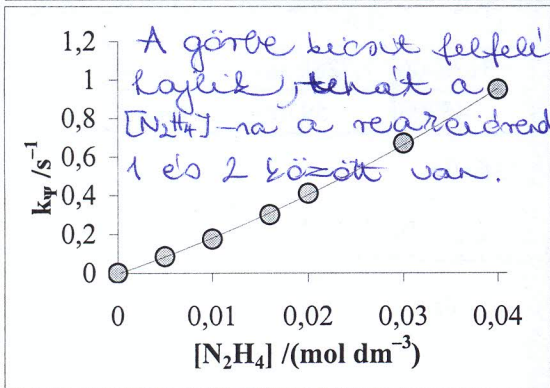
$v = k_\Psi [\text{diszulfon}]$

Írja fel a reakció sebességi egyenletet, és határozza meg a k_Ψ sebességi együtthatót leíró képletet.

$k_\Psi = [\text{N}_2\text{H}_4]^n \cdot k$
 ln $k_\Psi = n \cdot \ln [\text{N}_2\text{H}_4] + \ln k$
 (reacsiórend megállapítás dupla logaritmus ábrázolással)

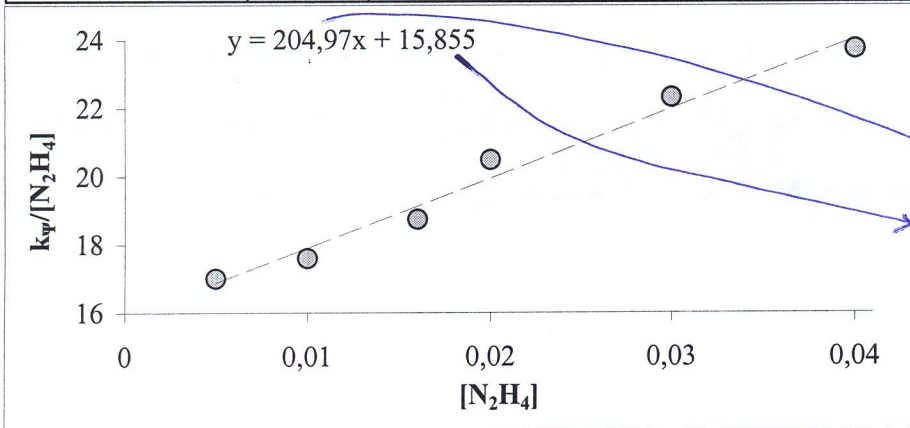
$[\text{N}_2\text{H}_4] / (\text{mol dm}^{-3})$	0,005	0,01	0,016	0,02	0,03	0,04	0
k_Ψ / s^{-1}	0,085	0,176	0,30	0,41	0,67	0,95	0
$\ln [\text{N}_2\text{H}_4]$	-5,29832	-4,60517	-4,13517	-3,91202	-3,50656	-3,21888	0
$\ln k_\Psi$	-2,4651	-1,73727	-1,20397	-0,8916	-0,40048	-0,05129	0

$[\text{N}_2\text{H}_4] = 0$ esetén $k_\Psi = 0$ (nincs reakció)



$k_\Psi = k_a [\text{N}_2\text{H}_4] + k_b [\text{N}_2\text{H}_4]^2$. Ezt linearizálni kell:
 $\frac{k_\Psi}{[\text{N}_2\text{H}_4]} = k_a + k_b \cdot [\text{N}_2\text{H}_4]$. Tehát ha $\frac{k_\Psi}{[\text{N}_2\text{H}_4]}$ -t ábrázoljuk $[\text{N}_2\text{H}_4]$ függvényében, egyenes kapunk, ami-
 nek a meredeksége k_b , a tengelymetsze k_a .

$k_\Psi / [\text{N}_2\text{H}_4]$	17	17,6	18,75	20,5	22,3333	23,75
-----------------------------------	----	------	-------	------	---------	-------



$k_b = 205 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
 $k_a = 16 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$k_\Psi = 205 [\text{N}_2\text{H}_4]^2 + 16 [\text{N}_2\text{H}_4]$$

$$v = 205 [\text{N}_2\text{H}_4]^2 [\text{diszulfon}] + 16 [\text{N}_2\text{H}_4] [\text{diszulfon}]$$

F90. Az alábbi adatokat a „CH + O₂ → termékek” reakció pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatójára mérték [CH] ≪ [O₂] körülmények között.

$10^7 \cdot [\text{O}_2] / (\text{mol dm}^{-3})$	2,56	6,41	9,19	13,12	17,28	21,43	24,09
k_{ψ} / s^{-1}	19600	29850	34590	45700	59700	64700	80700

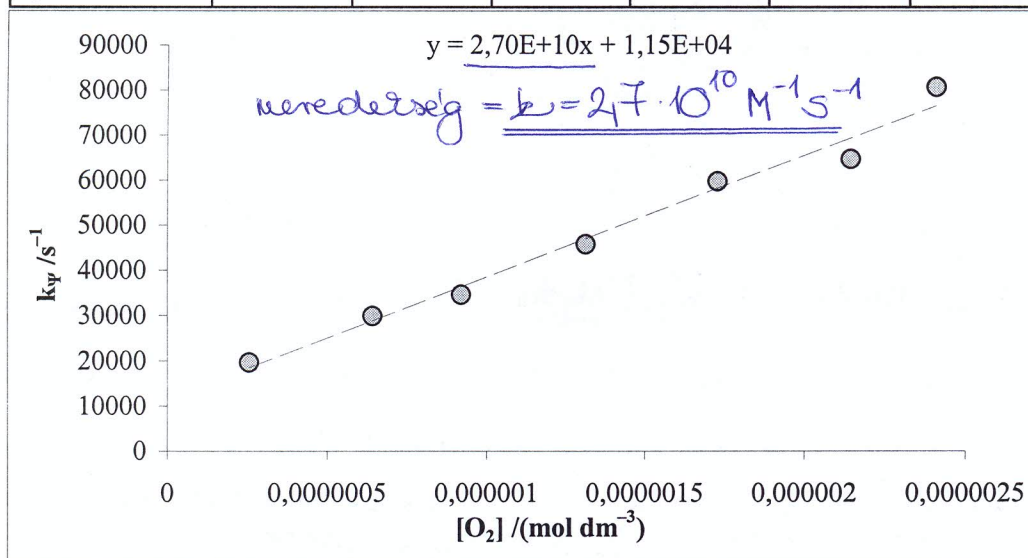
Határozza meg a k_{ψ} -beli bimolekuláris k sebességi együttható értékét.

$$v = k[\text{CH}][\text{O}_2] = k_{\psi}[\text{CH}] \quad (\text{amennyiben } [\text{CH}] \ll [\text{O}_2])$$

$$k_{\psi} = k \cdot [\text{O}_2]$$

Tehát a k_{ψ} értékeit $[\text{O}_2]$ függvényében ábrázolva k meredekségű egyenest várunk:

$[\text{O}_2] / (\text{mol dm}^{-3})$	2,560E-07	6,410E-07	9,190E-07	1,312E-06	1,728E-06	2,143E-06	2,409E-06
k_{ψ} / s^{-1}	19600	29850	34590	45700	59700	64700	80700



Az egyenes azért nem az origótól indul, mert van egyéb sebességi egyenlettel jellemezhető egyéb reakciók is kis $[\text{O}_2]$ esetén.

F91. Egy vas-ftalocianin komplex szén-monoxiddal reagálva metil-imidazolt termék:

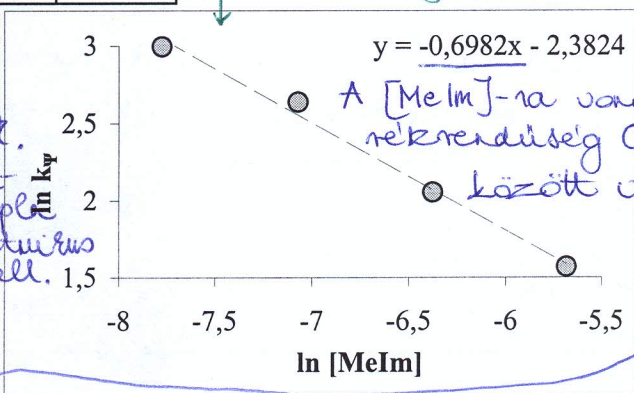
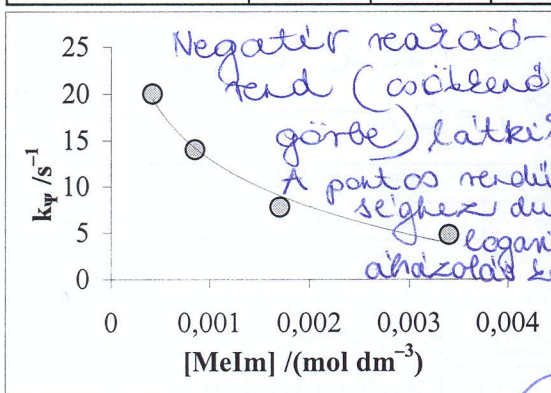


A reakció elsőrendű kinetika szerint játszódik le állandó [MeIm] és [CO] esetén. A következő, 23,0 °C-on és [CO] = 3,17 · 10⁻³ mol dm⁻³ esetén benzolban mért sebességi együtthatók alapján határozza meg a sebességi egyenletet, és határozzon meg valamiféle sebességi együtthatót.

10 ³ · [MeIm] / (mol dm ⁻³)	3,40	1,70	0,85	0,42
k _ψ / s ⁻¹	4,8	7,8	14	20

[MeIm] / (mol dm ⁻³)	0,0034	0,0017	0,00085	0,00042
k _ψ / s ⁻¹	4,8	7,8	14,00	20,00
ln [MeIm]	-5,68398	-6,37713	-7,07027	-7,77526
ln k _ψ	1,56862	2,05412	2,63906	2,99573

$k_{\psi} = [MeIm]^n \cdot k$
 $\ln k_{\psi} = n \cdot \ln [MeIm] + \ln k$
 dupla logaritmusos
 átváltozás,
 meredekség = n

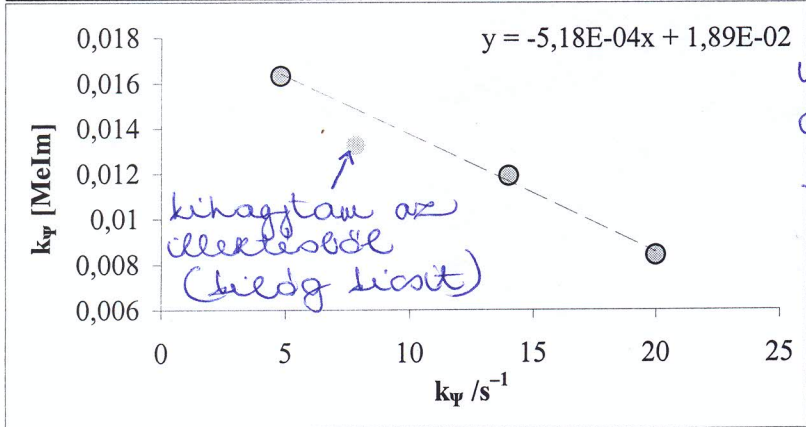


Ez így jöhet ki:

$k_{\psi} = \frac{k_a}{1 + k_b [MeIm]}$ Ezt lineárisítani kell:

$k_{\psi} + k_{\psi} k_b [MeIm] = k_a$
 $k_{\psi} k_b [MeIm] = k_a - k_{\psi} \rightarrow k_{\psi} [MeIm] = \frac{k_a}{k_b} + \frac{-k_{\psi}}{k_b}$

k _ψ · [MeIm]	0,01632	0,01326	0,0119	0,0084
-------------------------	---------	---------	--------	--------



Tehát ha k_ψ [MeIm]-t átváltoztatjuk k_ψ függvényében, egyenest kapunk, mivel a meredeksége $-\frac{1}{k_b}$; a tengelymetszete pedig $\frac{k_a}{k_b}$

$\frac{1}{k_b} = 5,18 \cdot 10^{-4}$
 $k_b = 1931,62 \approx 1,9 \cdot 10^3 M^{-1}$
 $\frac{k_a}{k_b} = 1,89 \cdot 10^{-2}$
 $k_a = 36,508 \approx 36 M \cdot s^{-1}$

$$v = \frac{36 [(MeIm)_2FePc]}{1 + 1,9 \cdot 10^3 [MeIm]}$$

F92. A dimetil-éter termikus bomlását ($(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$) úgy vizsgálták, hogy mérték a nyomás növekedését az idő függvényében. A következő táblázat adatait 777 K hőmérsékleten és 312 Hgmm (torr) kezdeti nyomáson határozták meg.

Idő /s	390	777	1195	2000	3155
Nyomásnövekedés /Hgmm	96	179	250	363	467

Mutassa meg, hogy a reakció elsőrendű, és határozza meg a sebességi együtthatót.

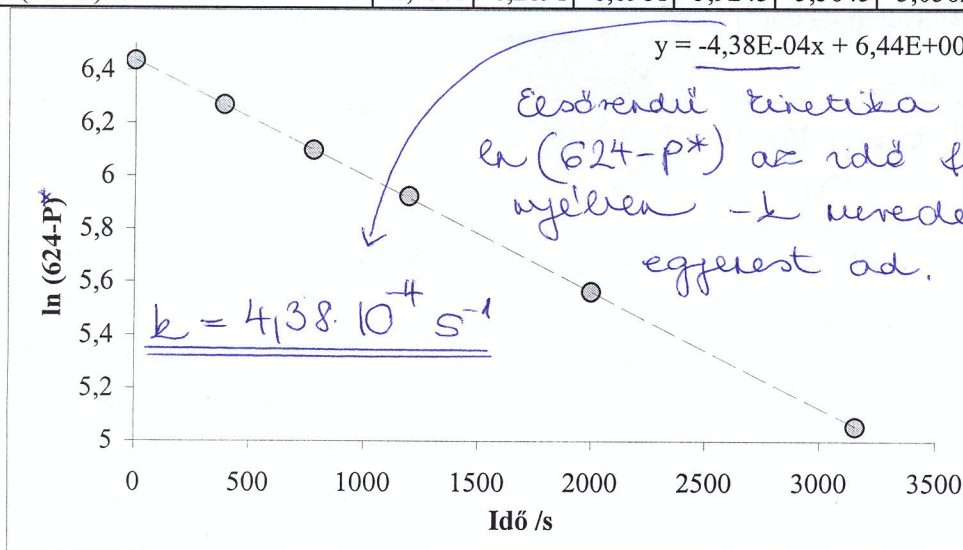
1 mol éter \rightarrow 3 mol termék

$$p_0 = 312 \text{ Hgmm} \rightarrow p_\infty = 3 \cdot 312 = 936 \text{ Hgmm}$$

$$\Delta p_\infty = p_\infty - p_0 = 624 \text{ Hgmm}$$

{624 Hgmm - p^* növekedés} mindig a reakció koncentrációjával (a táblázatból látható, hogy $t = \infty$ időpontban $(624 - p^*) = 0$).

Idő /s	0	390	777	1195	2000	3155	∞
Nyomásnövekedés /Hgmm	0	96	179	250	363	467	624
P /Hgmm = $p_0 + p^*$	312	408	491	562	675	779	936
$624 - p^*$	624	528	445	374	261	157	0
$\ln(624 - p^*)$	6,4362	6,2691	6,0981	5,9243	5,5645	5,0562	—



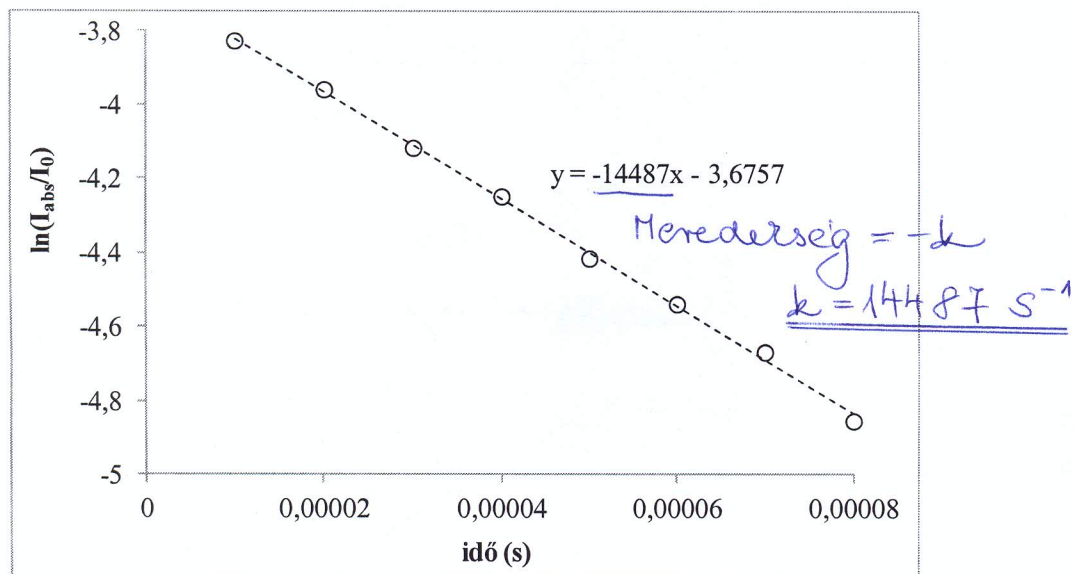
F93. A szulfátionoknak formiátionok feleslegében lejátszódó reakciójára villanófény-fotólízissel az alábbi adatokat kapták:

Idő / μs	10	20	30	40	50	60	70	80
I_{abs}/I_0	0,0218	0,0191	0,0163	0,0143	0,0121	0,0107	0,0094	0,0078

A reakció indítása után a szulfátionok koncentrációját az idő függvényében abszorpciós spektroszkópiával mérték. Megfelelő diagram felrajzolásával mutassa meg, hogy a folyamat elsőrendű, és határozza meg a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót.

Az I_{abs}/I_0 érték az idő előrehaladtával csökken, ezért a kiindulási anyag koncentrációjával arányos az I_{abs}/I_0 .

Idő / s	0,00001	0,00002	0,00003	0,00004	0,00005	0,00006	0,00007	0,00008
$\ln(I_{\text{abs}}/I_0)$	-3,8258	-3,9581	-4,1166	-4,2475	-4,4145	-4,5375	-4,6670	-4,8536



Az $\ln(I_{\text{abs}}/I_0)$ értéket az idő függvényében ábrázolva egyenes kapunk, tehát a reakció elsőrendű.

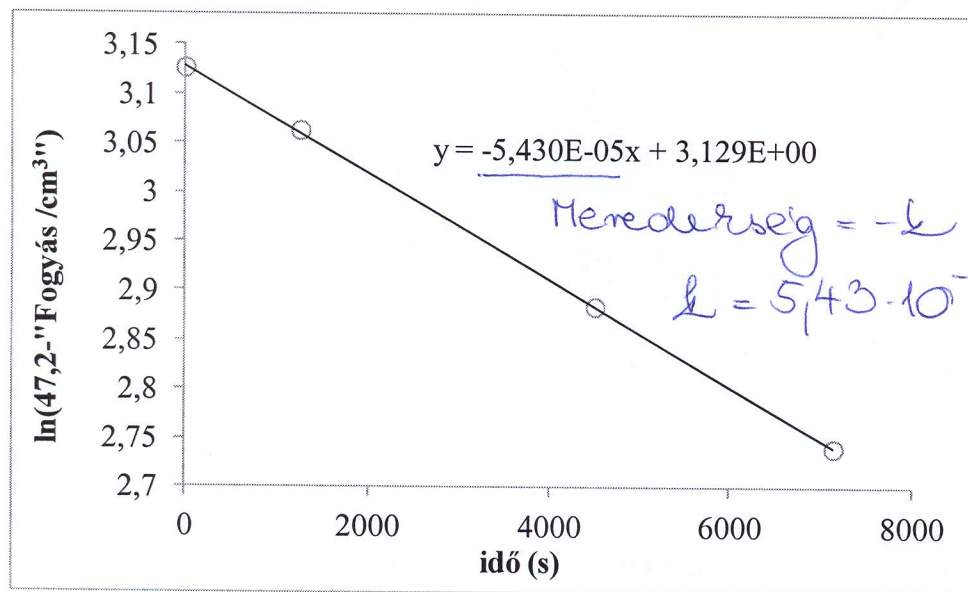
F94. Metil-acetát adott mennyiségét $0,050 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú sósav feleslegében hidrolizálták $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on. A reakciókeverékből vett $25,0 \text{ cm}^3$ -es minták közömbösítéséhez fogyott nátrium-hidroxid-oldat térfogata a következő volt:

Idő /min	0,0	21,0	75,0	119,0	∞
Fogyás / cm^3	24,4	25,8	29,3	31,7	47,2

Mutassa meg, hogy ilyen körülmények között a reakció pszeudo-elsőrendű, és számítsa ki a reakció felezési idejét.

A $(47,2 - \text{"Fogyás/cm}^3\text{"})$ értéket analizosát a metil-acetát koncentrációjával ($t = \infty$ esetében 0-hoz tartanak), ezért ezzel a logaritmusát t függvényében ábrázolva egyenesről kell kapni elsőrendű kinetikáról:

Idő /s	0	1260	4500	7140
$\ln(47,2 - \text{"Fogyás/cm}^3\text{"})$	3,1268	3,0634	2,8848	2,7408



$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 12765 \text{ s} = \underline{\underline{212,75 \text{ min}}}$$

- F95. A butadién másodrendű reakcióban dimerizálódik a következő reakcióegyenlet szerint:
 $2 \text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}$. A reakció sebességi együtthatója $4,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Számítsa ki, hogy 30,0 perc alatt a butadién hány %-a dimerizálódik, ha koncentrációja kezdetben $0,050 \text{ mol dm}^{-3}$ volt.



$$-\frac{d[A]}{2dt} = v = k[A]^2$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t 2k \cdot dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt$$

$$[A]_0 - [A] = 2kt[A][A]_0$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + 2kt[A]_0} = \frac{0,05}{1 + 2 \cdot 4,9 \cdot 10^{-3} \cdot 30 \cdot 60 \cdot 0,05} = 0,026567 \text{ M}$$

$$0,05 \text{ M} \rightarrow 100\%$$

$$0,026567 \text{ M} \rightarrow 53,135\%$$

Dimerizálódott: $100 - 53,135 = \underline{\underline{46,865\%}}$

Ha a reakcióegyenlet felírásától 2 kényszerűen A molekula kerekül, akkor emel meg kell jelennie a sebességi egyenletben is, és így - ahogy azt a levezetés mutatja - megfelelnek majd az [A] kényszerűsége alábbiak leírásában is.

F96. Az A és B anyag egymástól független reakciókban ugyanazt a P terméket eredményezik. A sebességi együtthatók a következők: $k_A = 2,44 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ és $k_B = 6,78 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Tegyük fel, hogy egy reakcióelegyben $[A]_0 = 6,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ és $[B]_0 = 3,42 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

- Mennyi lesz [P], (illetve a b. és c. esetben t)
- 1500 s után,
 - amikor $[A] = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ és
 - amikor $[A] = [B]$.

$$a) \frac{d[P]}{dt} = k_A [A] + k_B [B] \quad t = 1500 \text{ s}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]$$

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k_A t} = 6,24 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-2,44 \cdot 10^{-3} \cdot 1500} = 1,6057 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[P]_A = [A]_0 - [A] = 6,07942912 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[B] = [B]_0 \cdot e^{-k_B t} = 1,2369 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[P]_B = [B]_0 - [B] = 2,18306 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[P] = [P]_A + [P]_B = \underline{\underline{8,26249 \cdot 10^{-4} \text{ M}}}$$

$$b) [A] = [A]_0 \cdot e^{-k_A t}$$

$$100 \cdot 10^{-4} = 6,24 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-2,44 \cdot 10^{-3} \cdot t_b}$$

$$t_b = \underline{\underline{750,40 \text{ s}}} \text{ és } [P] = \underline{\underline{660378 \cdot 10^{-4} \text{ M}}} \text{ (ugyanígy számolva, mint az "a" feladatban)}$$

$$c) [A]_0 \cdot e^{-k_A t_c} = [B]_0 \cdot e^{-k_B t_c}$$

$$6,24 \cdot 10^{-4} e^{-2,44 \cdot 10^{-3} t_c} = 3,42 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-6,78 \cdot 10^{-4} t_c}$$

$$1,825 = e^{-6,78 \cdot 10^{-4} t_c} / e^{-2,44 \cdot 10^{-3} t_c} = e^{1,762 \cdot 10^{-3} t_c}$$

$$0,60134 = 1,762 \cdot 10^{-3} t_c$$

$$t_c = \underline{\underline{341,29 \text{ s}}} \text{ és } [P] = \underline{\underline{4,23301 \cdot 10^{-4} \text{ M}}}$$

Még egy eseten is igaz, hogy $[A] = [B]$; amikor is $t = \infty$ és $[A] = [B] = 0 \text{ mol/dm}^3$. Ekkor $[P] = [A]_0 + [B]_0 = \underline{\underline{9,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3}}$

F97. A $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})$ másodrendű reakció sebességi együtthatója $0,110 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Mennyi lesz az észter koncentrációja 10,0 perc múlva, ha kezdeti koncentrációja éppen duplája volt a lúg kezdeti koncentrációjának ($0,050 \text{ mol dm}^{-3}$)?

$$\text{Észter} : [\text{A}]_0 = 0,10 \text{ M} \xrightarrow{\text{"t" idő múlva}} [\text{A}] = 0,05 + [\text{B}]$$

$$\text{lúg} : [\text{B}]_0 = 0,050 \text{ M} \longrightarrow [\text{B}]$$

$$kt = \frac{1}{[\text{A}]_0 - [\text{B}]_0} \ln \frac{[\text{A}][\text{B}]_0}{[\text{A}]_0[\text{B}]}$$

$$0,11 \cdot 10 \cdot 60 = \frac{1}{0,10 - 0,050} \ln \frac{([\text{B}] + 0,05) 0,05}{0,1[\text{B}]}$$

$$27,1126 = \frac{0,05[\text{B}] + 0,0025}{0,1[\text{B}]}$$

$$27,1126[\text{B}] = 0,05[\text{B}] + 0,0025$$

$$[\text{B}] = 0,000939 \text{ M}$$

$$[\text{A}] = \underline{\underline{[\text{Észter}]} = 0,050939 \text{ mol/dm}^3}$$

- F98. A szaharóz savas oldatban 66 perc elteltével 57 %-ban hidrolizált. Feltételezve, hogy a reakció kinetikailag elsőrendű, számítsa ki a 75 %-os hidrolízishez szükséges időt.

$$n = n_0 \cdot e^{-kt}$$

$$\frac{n}{n_0} = e^{-kt}$$

57 %-os hidrolízis:

$$\frac{n}{n_0} = 0,43 = e^{-k \cdot 66}$$

$$\ln 0,43 = -k \cdot 66$$

$$-0,844 = -k \cdot 66$$

$$k = 0,012787 \text{ min}^{-1}$$

75 %-os hidrolízis:

$$\frac{n}{n_0} = 0,25 = e^{-0,012787 \cdot t}$$

$$\underline{\underline{t = 108,41 \text{ min}}}$$

- F99. Az A anyag a $2A \rightarrow B$ egyenlet szerint bomlik. A kinetikailag másodrendű bomlás sebességi együtthatója $k = 2,62 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Mekkora a bomlás felezési ideje, ha A kezdeti koncentrációja $[A]_0 = 1,70 \text{ mol dm}^{-3}$?

A számolásához szükséges képlet levezetése megtalálható a 95. feladatnál.

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + 2kt[A]_0}$$

$$0,85 = \frac{1,7}{1 + 2 \cdot 2,62 \cdot 10^{-3} \cdot t_{1/2} \cdot 1,7}$$

$$0,85 + 7,5718 \cdot 10^{-3} t_{1/2} = 1,7$$

$$7,5718 \cdot 10^{-3} t_{1/2} = 0,85$$

$$\underline{\underline{t_{1/2} = 112,26 \text{ s}}}$$

F100. Egy reakció sebességi egyenlete $v = k [A]^2$. $[A]_0 = 0,240 \text{ mol dm}^{-3}$ esetén 92 perc után a reakció 75,0 %-ban játszódott le. Ha ugyanerre a reakcióra $[A]_0 = 0,146 \text{ mol dm}^{-3}$, akkor mennyi idő után lesz az A koncentrációja $0,043 \text{ mol dm}^{-3}$? *A reakció stöchiometriai egyenlete legyen a legegyszerűbb: $A \rightarrow P$*

Ha a reakció 75 %-ban lejátszódott, akkor 25 % "A" anyag még megmaradt.

$$0,25 \cdot 0,240 = 0,060 = \frac{0,240}{1 + k \cdot 92 \cdot 0,240}$$

$$0,06 + 1,3248k = 0,240$$

$$1,3248k = 0,180$$

$$k = 0,13587 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$0,043 = \frac{0,146}{1 + 0,13587 \cdot t \cdot 0,146}$$

$$0,043 + 8,153 \cdot 10^{-4} t = 0,146$$

$$8,153 \cdot 10^{-4} t = 0,103$$

$$\underline{\underline{t = 120,75 \text{ min}}}$$

F101. A $2A \rightarrow P$ reakció sebességi egyenlete másodrendű, sebességi együtthatója $k = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Számítsa ki, hogy mennyi idő alatt csökken A koncentrációja $0,26 \text{ mol dm}^{-3}$ -ről $0,011 \text{ mol dm}^{-3}$ -re.

$$0,011 = \frac{0,26}{1 + 2 \cdot 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot t \cdot 0,26}$$

$$0,011 + 2002 \cdot 10^{-6} t = 0,26$$

$$2002 \cdot 10^{-6} t = 0,249$$

$$t = 124375,6 \text{ s} = 2072,92 \text{ min} = \underline{\underline{34,55 \text{ h}}}$$

F102. Valamely egyértékű szerves sav észterét egy egyértékű lúggal reagáltatnak. Az észter kezdeti koncentrációja az oldatban $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$. A reakcióelegyből vett $10,00 \text{ cm}^3$ -es mintákat $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú HCl-al titrálták. Kezdetben $5,05 \text{ cm}^3$ fogyást, 5,0 perc elteltével pedig $3,65 \text{ cm}^3$ fogyást tapasztaltak. Számítsa ki a sebességi együtthatót, ha az észter elszappanosítását másodrendű reakciónak tekintjük.

Kezdetben: $5,05 \text{ cm}^3$ 1 M HCl :

$$c_{\text{NaOH}} = [\text{B}]_0 = 0,505 \text{ mol/dm}^3$$

5 perc múlva: $3,65 \text{ cm}^3$ 1 M HCl :

$$c_{\text{NaOH}} = [\text{B}]^{t=5 \text{ min}} = 0,365 \text{ mol/dm}^3$$

$$\Delta[\text{B}] = 0,365 \text{ M} - 0,505 \text{ M} = -0,140 \text{ M}$$

Mivel 1 mol észter (A) 1 mol lúggal (B) reagál,
így:

$$\Delta[\text{A}] = \Delta[\text{B}] = -0,140 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{A}]_0 = 0,25 \text{ mol/dm}^3$$

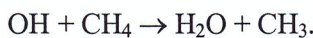
$$[\text{A}] = 0,25 - 0,14 = 0,11 \text{ mol/dm}^3$$

$$kt = \frac{1}{[\text{A}]_0 - [\text{B}]_0} \ln \frac{[\text{A}][\text{B}]_0}{[\text{A}]_0[\text{B}]}$$

$$k \cdot 5 \cdot 60 = \frac{1}{0,25 - 0,505} \ln \frac{0,11 \cdot 0,505}{0,25 \cdot 0,365} = 1,94635$$

$$\underline{\underline{k = 6,488 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}}$$

F103. A metán a légkör alsó részének (troposzféra) fontos, nyomokban jelen lévő alkotórésze. A legfontosabb metánfogyasztó reakció a következő:



A troposzféra hőmérséklete a magassággal csökken. Számítsa ki a reakció sebességi együtthatójának relatív csökkenését a Föld felszínétől ($T = 295 \text{ K}$) a troposzféra felső határáig ($T = 220 \text{ K}$). A reakció aktiválási energiája: $19,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$E_a = 19500 \text{ J/mol}$$

$$295 \text{ K} \rightarrow k_{\text{felszín}} = k_1$$

$$220 \text{ K} \rightarrow k_{\text{troposzféra}} = k_2$$

Arrhenius-egyenlet:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{\left(\frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2}\right)}$$

$$R^2 T_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1} = E_a \cdot R (T_2 - T_1)$$

$$R T_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1} = E_a (T_2 - T_1)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{R T_1 T_2} = -271045$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k_{\text{troposzféra}}}{k_{\text{felszín}}} = e^{-271045} = \underline{\underline{0,066507}}$$

F104. Egy reakció sebessége megkétszereződik, ha 290 K-ről 300 K-re emelkedik a hőmérséklet. Számítsa ki az aktiválási energiát.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot 290}}$$

$$2k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot 300}}$$

$$2 = e^{\left(\frac{E_a}{290R} - \frac{E_a}{300R}\right)}$$

$$0,693 = \frac{E_a}{290R} - \frac{E_a}{300R}$$

$$0,693 \cdot 290 \cdot 300 \cdot R^2 = 10 R \cdot E_a$$

$$E_a = \frac{0,693 \cdot 290 \cdot 300 \cdot (8,314)^2}{10 \cdot 8,314} = 50140 \text{ J/mol} =$$

$$= \underline{\underline{50,14 \text{ kJ/mol}}}$$

F105. Egy bizonyos reakció sebességi együtthatója $30,0\text{ °C}$ -on $2,80 \cdot 10^{-3}\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ s}^{-1}$, 50 °C -on pedig $1,38 \cdot 10^{-2}\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ s}^{-1}$. Számítsa ki a reakció aktiválási energiáját.

$$T_1 = 303,15\text{ K} \longrightarrow k_1 = 2,80 \cdot 10^{-3}\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$$

$$T_2 = 323,15\text{ K} \longrightarrow k_2 = 1,38 \cdot 10^{-2}\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$$

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-\frac{E_a}{2T_2}}}{e^{-\frac{E_a}{2T_1}}} = \exp\left(\frac{E_a}{2T_1} - \frac{E_a}{2T_2}\right)$$

$$2T_1T_2 \ln \frac{k_2}{k_1} = E_a(T_2 - T_1)$$

$$2T_1T_2 \ln \frac{k_2}{k_1} = E_a(T_2 - T_1)$$

$$E_a = \frac{2T_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = 64955,5\text{ J/mol} \approx \underline{\underline{65,0\text{ kJ/mol}}}$$

F106. Számítsa ki a hidroxilgyökök formaldehiddel lejátszódó reakciójának formális aktiválási energiáját a következő adatok alapján:

Hőmérséklet /K	250	286	333	400	500	667
$10^{-7} \cdot k / (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	179,5	85,1	39,9	18,0	8,49	4,02

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

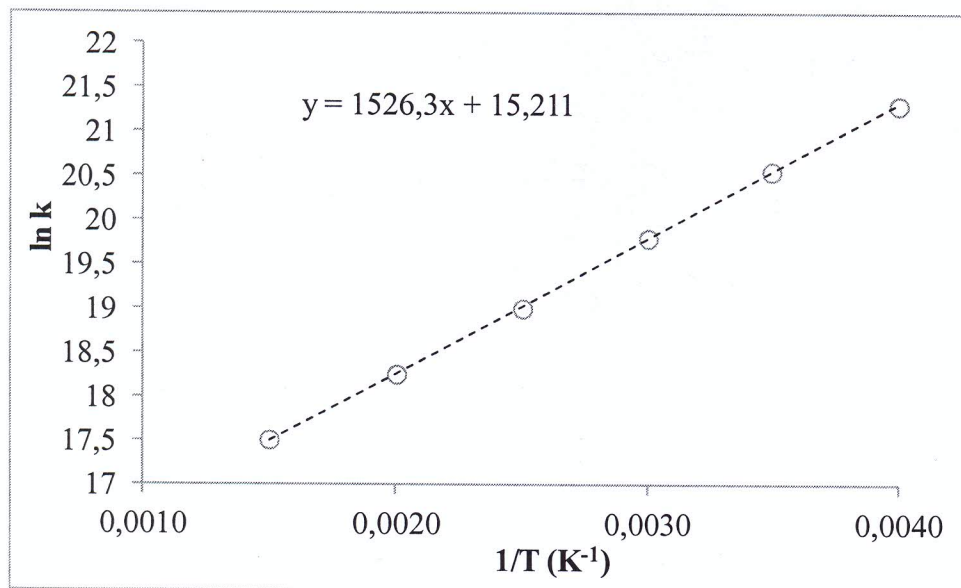
Arrhenius-egyenlet.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Arrhenius-egyenlet lineáris alakja.

Tehát ha az $\ln k$ értéket ábrázoljuk $1/T$ függvényében, akkor egyenest kapunk, aminek a meredeksége $-\frac{E_a}{R}$ (a tengelymetszet pedig $\ln A$).

$1/T$	0,0040	0,0035	0,0030	0,0025	0,0020	0,0015
$\ln k$	21,3083	20,5619	19,8045	19,0085	18,2570	17,5094



$$-\frac{E_a}{R} = 1526,3 \text{ K}$$

↓

$$E_a = -1526,3 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J/mol K} = -12690 \text{ J/mol} =$$

$$= \underline{\underline{-12,69 \text{ kJ/mol}}}$$

Ez nem tényleges aktiválási energia, mert negatív előjelű ("energiamöggy?").

F107. A jódatom rekombinációjának kinetikáját tanulmányozták argon jelenlétében. A reakció rendűségét az ún. kezdeti sebességek módszerével határozták meg. A molekuláris jóda következő reakció szerint képződik: $2I + Ar \rightarrow I_2 + Ar$
 A jódképződés kezdeti sebessége v_0 ($M s^{-1}$) a következő táblázat szerint változik a kiindulási koncentrációk változtatásával:

$10^3 \cdot [Ar]_0 / (mol\ dm^{-3})$	$10^5 \cdot [I]_0 / (mol\ dm^{-3})$			
	1,00	2,00	4,00	6,00
1,00	0,00087	0,00348	0,0139	0,0313
5,00	0,00435	0,01740	0,0692	0,1570
10,0	0,00869	0,03470	0,1380	0,3130

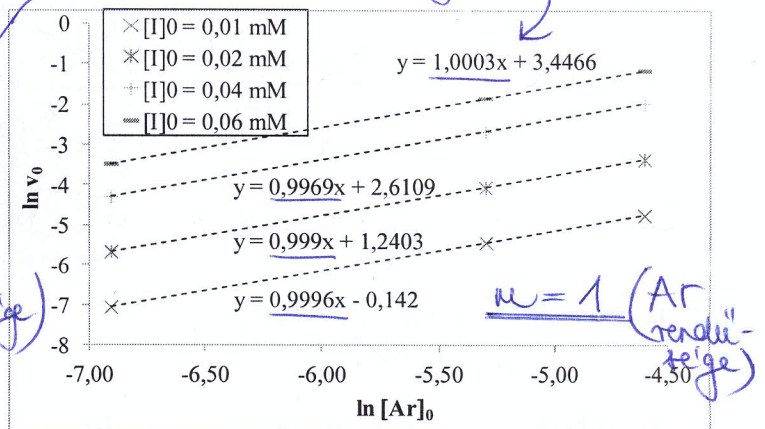
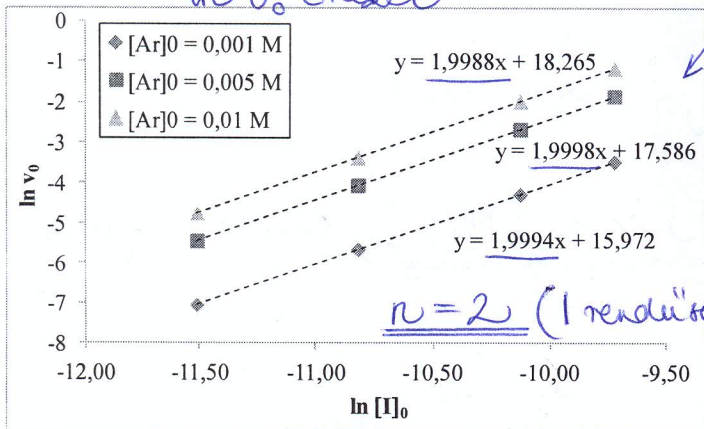
Számítsa ki a jódatom és az argon részrendűségét és a reakció sebességi együtthatóját.

$v_0 = k \cdot [I]_0^n \cdot [Ar]_0^m$

$\ln v_0 = \ln k + n \cdot \ln [I]_0 + m \cdot \ln [Ar]_0$

$\ln [Ar]_0$	$\ln [I]_0$			
	-11,51	-10,82	-10,13	-9,72
-6,91	-7,05	-5,66	-4,28	-3,46
-5,30	-5,44	-4,05	-2,67	-1,85
-4,61	-4,75	-3,36	-1,98	-1,16

Ha $[Ar]_0 = \text{állandó}$, akkor az $\ln v_0$ értéket $\ln [I]_0$ függvényében ábrázolva n meredekségű egyenest kapunk, és hasonló ábrázolásból m is megadható.



Tehát a sebességi egyenlet a következő: $v_0 = k \cdot [I]_0^2 [Ar]_0$.
 Ebből $k = \frac{v_0}{[I]_0^2 [Ar]_0}$. Ez mind a tízenféle v_0 érték (és a hozzájuk tartozó koncentrációk) esetén alkalmazható.

$[Ar]_0$	$[I]_0$			
	1,0E-05	2,0E-05	4,0E-05	6,0E-05
1,0E-03	8,700E+09	8,700E+09	8,688E+09	8,694E+09
5,0E-03	8,700E+09	8,700E+09	8,650E+09	8,722E+09
1,0E-02	8,690E+09	8,675E+09	8,625E+09	8,694E+09

← k értékek

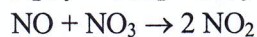
A tízenféle k érték átlaga: $k = 8,687 \cdot 10^9 M^{-2} s^{-1}$

F108. A $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO} \rightarrow 3 \text{NO}_2$ reakcióra a következő sebességi egyenletet találták érvényesnek:

$$-\frac{dp(\text{N}_2\text{O}_5)}{dt} = k \cdot p(\text{N}_2\text{O}_5).$$

"steady-state" közelítés

A Bodenstein-elvet alkalmazva mutassuk meg, hogy az egyenlet összhangban van a következő mechanizmussal:



Mit tudunk mondani az egyes reakciólépések sebességi együtthatóinak viszonyáról?

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = 0 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_2[\text{NO}][\text{NO}_3]$$

$$k_1[\text{N}_2\text{O}_5] = k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] + k_2[\text{NO}][\text{NO}_3]$$

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_{-1}[\text{NO}_2] + k_2[\text{NO}]}$$

$$v = -\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_2[\text{NO}][\text{NO}_3] = \frac{k_1 k_2 [\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]}{k_{-1}[\text{NO}_2] + k_2[\text{NO}]} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$\text{Tehát } k = \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]}{k_{-1}[\text{NO}_2] + k_2[\text{NO}]} = \text{állandó.}$$

Ez akkor igaz, ha $\underline{k_2[\text{NO}] \gg k_{-1}[\text{NO}_2]}$, ekkor ugyanis

$$k \approx \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]}{k_2 [\text{NO}]} = k_1$$

Ezt felhaználván a steady-state egyenletben:

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = 0 \approx k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_2[\text{NO}][\text{NO}_3]$$

$$k_1[\text{N}_2\text{O}_5] = k_2[\text{NO}][\text{NO}_3]$$

$$\frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_3]} \left\{ \begin{array}{l} \text{nagy (kezdőanyag)} \\ \text{kis (köztermék)} \end{array} \right\} = k_2[\text{NO}]$$

kis (köztermék)

$$k_1 \left\{ \text{nagy szám} \right\} = k_2[\text{NO}], \text{ azaz}$$

$$\underline{k_1 \ll k_2[\text{NO}]}$$

F109. A ferricianid és jodid ionok közötti reakció kinetikájára a következő sebességi egyenletet találták érvényesnek:

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k \frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]^2 [I^-]^2}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]}$$

Fe^{III}: ferri.....
Fe^{II}: ferro.....

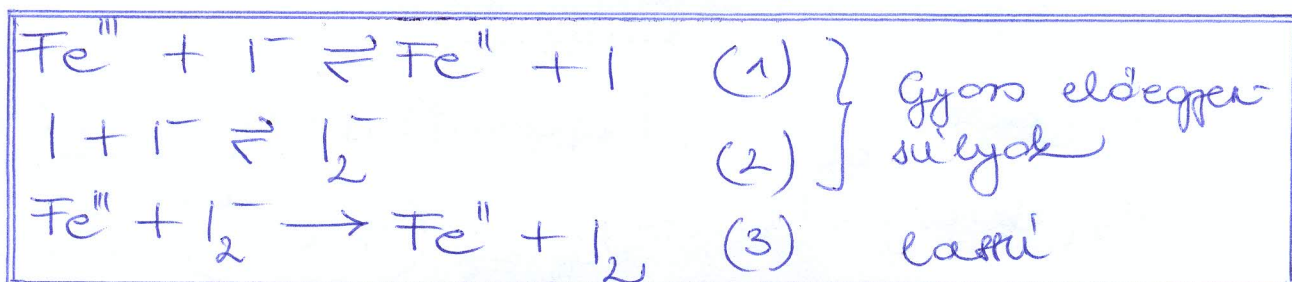
Javasoljon egy mechanizmust, amely ezt a sebességi egyenletet eredményezi.

A sebességi egyenlet alapján a sebesség meghatározó lépésben az átmeneti állapot köbös-koordinátájú: $\{2 \text{Fe(CN)}_6^{3-} + 2 I^- - \text{Fe(CN)}_6^{4-}\}$, azaz $\{\text{Fe(CN)}_6^{3-} + 2 I^- - e^-\}$. Ez úgy "rögzíthető fel" két reagáló anyag között, hogy a sebesség meghatározó lépés a következő:



(A Fe^{III} nemigen ad le elektront, és mivel koordinatíván telített, I^- -t sem koordinálhat már.)

Tehát a feltételezett mechanizmus (az egyszerűség kedvéért a Fe^{II} -köz és Fe^{III} -köz koordinált CN^- -okat nem jelöljük):



$$K_1 = \frac{[\text{Fe}^{\text{II}}][I]}{[\text{Fe}^{\text{III}}][I^-]} \rightarrow [I] = \frac{K_1 [\text{Fe}^{\text{III}}][I^-]}{[\text{Fe}^{\text{II}}]}$$

$$K_2 = \frac{[I_2^-]}{[I][I^-]} \rightarrow [I_2^-] = K_2 [I][I^-] = \frac{K_1 K_2 [\text{Fe}^{\text{III}}][I^-]^2}{[\text{Fe}^{\text{II}}]}$$

$$v = k_3 [\text{Fe}^{\text{III}}][I_2^-] = \frac{K_1 K_2 k_3 [\text{Fe}^{\text{III}}]^2 [I^-]^2}{[\text{Fe}^{\text{II}}]}$$

Tehát $k = K_1 K_2 k_3$

F110. Etanol:víz 1:1 arányú elegyében 25 °C-on hangyasavval észterezünk sósavkatalizátor alkalmazásával. Mivel az etanol és a víz nagy feleslegben van jelen, a



reakciót mindkét irányban pszeudoelsőrendűnek tekinthetjük. Az adott körülmények között az észterezési reakció sebességi együtthatója $1,85 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, míg az ellenkező irányú hidrolízisé $1,76 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

- Számítsa ki az észterezési reakció egyensúlyi állandóját.
- Hány százaléka alakul át a hangyasavnak, ha a kezdeti koncentrációja $0,070 \text{ mol dm}^{-3}$?
- Mennyi az észter koncentrációja az egyensúlyi reakció 90,0 %-os lejátszódásakor?
- Mennyi idő szükséges ahhoz, hogy a rendszer az egyensúlyt 90,0 %-ban megközelítse?

$$a) K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{1,85 \cdot 10^{-3}}{1,76 \cdot 10^{-3}} = \underline{\underline{1,051136}}$$

$$b) K = \frac{[\text{észter}]}{[\text{hangyasav}]} = \frac{[\text{észter}]}{0,07 - [\text{észter}]} = 1,051136$$

$$[\text{észter}] = 0,0735795 - 1,051136 [\text{észter}]$$

$$2,051136 [\text{észter}] = 0,0735795$$

$$[\text{észter}] = 0,03587 \text{ M}$$

$$0,07 \text{ M} \text{ — } 100\%$$

$$0,03587 \text{ M} \text{ — } \underline{\underline{51,25\%}}$$

$$c) [\text{észter}]_{90\%} = 0,9 \cdot 0,03587 \text{ M} = \underline{\underline{0,032285 \text{ M}}}$$

$$d) [\text{észter}] = [\text{észter}]_{\text{egyensúlyi}} \cdot (1 - e^{-kt}) \text{ ahol } k = k_1 + k_{-1} = 3,61 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{[\text{észter}]}{[\text{észter}]_{\text{egyensúlyi}}} = 0,9 = 1 - e^{-kt} = 1 - e^{-3,61 \cdot 10^{-3} \cdot t}$$

$$e^{-3,61 \cdot 10^{-3} \cdot t} = 0,1$$

$$-3,61 \cdot 10^{-3} t = \ln 0,1 = -2,302585$$

$$t = 637,8 \text{ min} = \underline{\underline{10,63 \text{ óra}}}$$

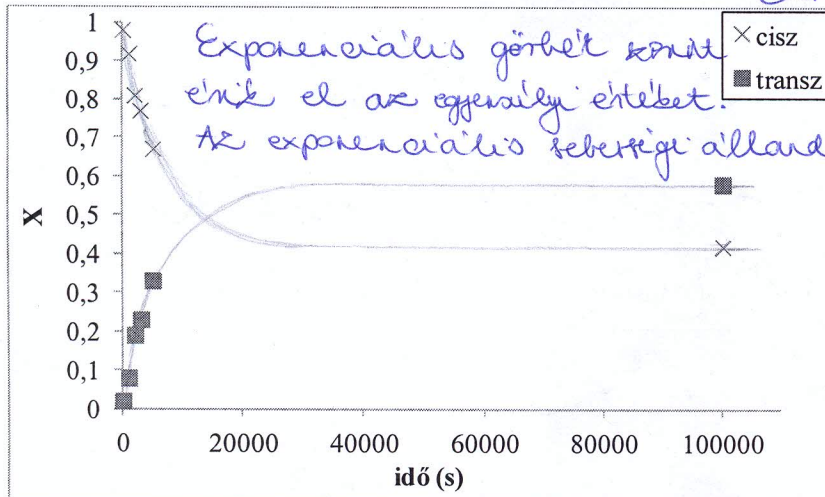
F111. ¹H-NMR módszerrel a *cis*- és *transz*-cinnamonitril (C₆H₅CH=CHCN) alábbi relatív koncentrációit (moltörtjeit, X) mérték az idő függvényében egy olyan oldatban, amely kezdetben csak *cis*-cinnamonitrilt tartalmazott.

t/s	0,0	10 ³	2,0·10 ³	3,0·10 ³	5,0·10 ³	1,0·10 ⁵
X(<i>cis</i>)	0,98	0,92	0,81	0,77	0,67	0,42
X(<i>transz</i>)	0,02	0,08	0,19	0,23	0,33	0,58

← egyensúly (kiszűrt idő után)

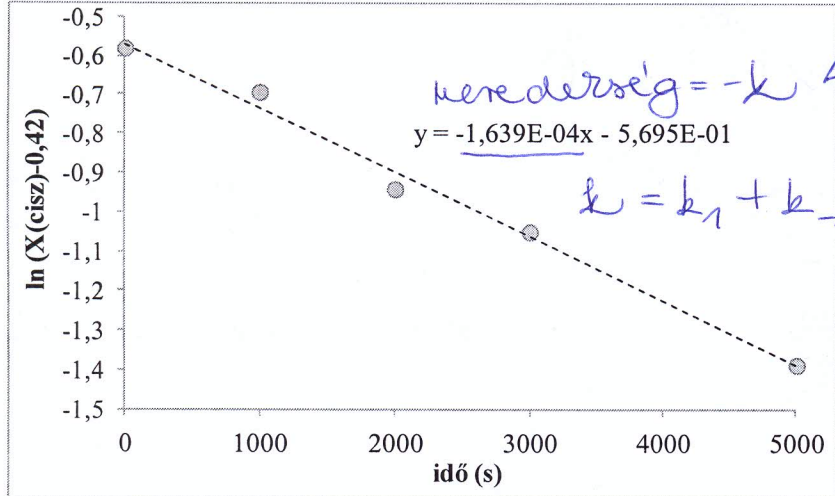
Számítsa ki az egyensúlyi állandót, és az előre- és visszairányuló reakciók sebességi együtthatóit.

$k = \frac{[transz]_{egyensuly}}{[cis]_{egyensuly}} = \frac{0,58}{0,42} = 1,381$



Ezzel az értékek meghatározható, ha az $\ln(X(cis) - 0,42)$ értéket ábrázoljuk az idő függvényében ($X(cis) - 0,42 \rightarrow 0$ -hoz tart).

t/s	0	1,0E+03	2,0E+03	3,0E+03	5,0E+03
$\ln(X(cis) - 0,42)$	-0,57982	-0,69315	-0,94161	-1,04982	-1,38629



Az egyensúlyi állandóból:

$\frac{k_1}{k_{-1}} = 1,381$

$k_1 = 1,381 k_{-1}$

$2,381 k_{-1} = 1,639 \cdot 10^{-4}$

$k_{-1} = 6,884 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ ebből $k_1 = 9,506 \cdot 10^{-5} s^{-1}$

F112. A $\text{Fe}^{\text{III}} + \text{V}^{\text{III}} = \text{Fe}^{\text{II}} + \text{V}^{\text{IV}}$ reakció egyik lehetséges reakciósémája a következő autokatalitikus mechanizmus:



Határozza meg a steady-state sebességi egyenletet. Milyen formában adható meg a sebességi egyenlet, ha $k_{-1}[\text{Fe}^{\text{II}}] \gg k_2[\text{V}^{\text{III}}]$?

A V^{V} a köztitermék, tehát erre írható fel a steady-state feltétel:

$$\frac{d[\text{V}^{\text{V}}]}{dt} = 0 = k_1[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{V}^{\text{IV}}] - k_{-1}[\text{Fe}^{\text{II}}][\text{V}^{\text{V}}] - k_2[\text{V}^{\text{V}}][\text{V}^{\text{III}}]$$

$$k_1[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{V}^{\text{IV}}] = k_{-1}[\text{Fe}^{\text{II}}][\text{V}^{\text{V}}] + k_2[\text{V}^{\text{V}}][\text{V}^{\text{III}}]$$

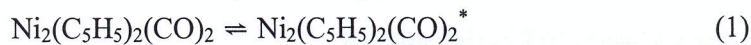
$$[\text{V}^{\text{V}}] = \frac{k_1[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{V}^{\text{IV}}]}{k_{-1}[\text{Fe}^{\text{II}}] + k_2[\text{V}^{\text{III}}]}$$

$$v = -\frac{d[\text{V}^{\text{III}}]}{dt} = k_2[\text{V}^{\text{V}}][\text{V}^{\text{III}}] = \frac{k_1 k_2 [\text{Fe}^{\text{III}}][\text{V}^{\text{III}}][\text{V}^{\text{IV}}]}{k_{-1}[\text{Fe}^{\text{II}}] + k_2[\text{V}^{\text{III}}]}$$

Ha $k_{-1}[\text{Fe}^{\text{II}}] \gg k_2[\text{V}^{\text{III}}]$:

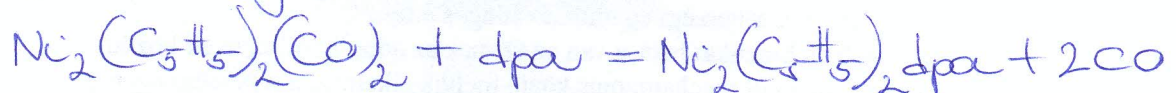
$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{Fe}^{\text{III}}][\text{V}^{\text{III}}][\text{V}^{\text{IV}}]}{k_{-1}[\text{Fe}^{\text{II}}]} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \cdot \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{V}^{\text{III}}][\text{V}^{\text{IV}}]}{[\text{Fe}^{\text{II}}]}$$

F113. A $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2$ komplexet difenil-acetilénnel (dpa) reagáltatva lecserélhetjük mind a két CO molekulát. A következő mechanizmust feltételezzük:



Határozza meg a sebességi egyenletet, a steady-state közelítést alkalmazva a $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2^*$ köztitermékre. $[\text{dpa}] \gg [\text{Ni}]$ esetén hogyan fejezné ki a k_{P} pszeudoelsőrendű sebességi együtthatót?

A reakció stoichiometriai egyenlete (azaz a két lépés összege):



Steady-state közelítés a * köztitermékre (az egyenlőség kedvéért $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2^* \equiv *$)

$$\frac{d[*]}{dt} = 0 = k_1[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2] - k_{-1}[*] - k_2[*][\text{dpa}]$$

$$k_1[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2] = k_{-1}[*] + k_2[*][\text{dpa}]$$

$$[*] = \frac{k_1[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2]}{k_{-1} + k_2[\text{dpa}]}$$

$$v = -\frac{d[\text{dpa}]}{dt} = k_2[*][\text{dpa}] = \frac{k_1 k_2 [\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2][\text{dpa}]}{k_{-1} + k_2[\text{dpa}]}$$

Ha $[\text{dpa}] \gg [\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2]$, akkor $[\text{dpa}] = \text{állandó}$.

Ekkor:

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{dpa}]}{k_{-1} + k_2 [\text{dpa}]} \cdot [\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2] = k_{\text{P}} [\text{Ni}_2(\dots)]$$

állandó!

azaz $k_{\text{P}} = \frac{k_1 k_2 [\text{dpa}]}{k_{-1} + k_2 [\text{dpa}]}$

F114. A légkörben lejátszódó egyik legfontosabb reakció a következő egyenlettel írható le:



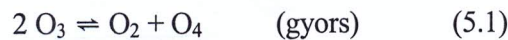
Ismertek a következő kísérleti adatok:

$p(\text{O}_3)$ /torr	0,20	0,20	0,40
$p(\text{O}_2)$ /torr	0,50	1,00	1,00
v_0 / (torr s ⁻¹)	6,0	3,0	12,0

Tételezzük fel, hogy a sebességi egyenlet a következő formában írható:

$$v_0 = k \cdot p(\text{O}_3)^\alpha \cdot p(\text{O}_2)^\beta.$$

- Mennyi α és β értéke?
- Mennyi a sebességi együttható átlagos értéke?
- Milyen kinetikai hatása van az O_2 -nek az adott körülmények között?
- Az alábbi öt mechanizmus közül melyik alkalmas a sebességi egyenlet értelmezésére?



a) A reakciórendet ahhoz az állítás mellett is megállapítható (2 pontra amíg sem előrelépés grafikusán egyenest illesztve):

- Ha állandó (1,00 torr) $p(\text{O}_2)$ mellett az O_3 kezdeti koncentrációja kétszeresére nő (0,2 → 0,4 torr), akkor a sebesség négyszeresére nő (3 → 12 torr/s), tehát a reakció az O_3 -ra másodrendű: $n = 2$.
- Ha állandó (0,20 torr) $p(\text{O}_3)$ mellett az oxigén koncentrációja kétszeresére nő (0,5 → 1,0 torr),

akkor a reakció sebessége a felére csökken ($6 \rightarrow 3 \text{ torr/s}$), tehát a reakció rendjére kézve negatív elsőrendű: $\beta = -1$

$$b) v_0 = k \cdot p_{O_3}^2 / p_{O_2}$$

$$k = \frac{v_0 \cdot p_{O_2}}{p_{O_3}^2} = \underline{\underline{75 \text{ s}^{-1}}} \text{ (mindkét adat -}$$

számba pont egybe), így nem kell átlagolni.

c) autocatalitátor (azaz saját maga képződését gátolja)

$$d) 1. \text{ mechanizmus: } v = k_{1.1} [O_3]^2$$

2. mechanizmus: a lassú (2.1) lépés a sebesség-
 meghatározó:

$$v = k_{2.1} [O_3]$$

3. mechanizmus: gyors előegyensúly

$$K_{3.1} = \frac{[O_2][O]}{[O_3]} \rightarrow [O] = \frac{K_{3.1} \cdot [O_3]}{[O_2]}$$

$$v = k_{3.2} [O][O_3] = \frac{K_{3.1} \cdot k_{3.2} \cdot [O_3]^2}{[O_2]} = k \cdot \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

$$\text{ahol } k = K_{3.1} \cdot k_{3.2}$$

$$4. \text{ mechanizmus: } v = k_{4.1} [O_3]^2$$

5. mechanizmus: gyors előegyensúly

$$K_{5.1} = \frac{[O_2][O_4]}{[O_3]^2} \rightarrow [O_4] = \frac{K_{5.1} [O_3]^2}{[O_2]}$$

$$v = k_{5.2} [O_4] = \frac{K_{5.1} \cdot k_{5.2} [O_3]^2}{[O_2]} = k \frac{[O_3]^2}{[O_2]} \text{ ahol } k = K_{5.1} \cdot k_{5.2}$$

Tehát a 3. és 5. mechanizmus alkalmas a tapasztalati sebességi egyenlet értelmezésére.

Önellenőrző (igaz/hamis) tesztkérdések

- T46. A reakciórendűségek minden esetben megegyeznek a sztöchiometria együtthatókkal.
- T47. Az elsőrendű reakciók felezési ideje független a kezdeti koncentrációtól.
- T48. A másodrendű reakciók felezési ideje független a kezdeti koncentrációtól.
- T49. A reakciórendek csak egész számok lehetnek.
- T50. A van't Hoff módszer a kezdeti sebességek módszerének másik neve.
- T51. Az elemi reakciók sebességi egyenlete a sztöchiometriai egyenletből következik.
- T52. A kémiai reakciók sebességi egyenlete a sztöchiometriai egyenletből következik.
- T53. Az Arrhenius-egyenlet szerint a sebességi együttható a hőmérséklettel lineárisan növekszik.
- T54. Az Arrhenius-egyenlet csak elsőrendű sebességi együtthatókra érvényes.
- T55. A preexponenciális tényező SI mértékegysége J mol^{-1} .
- T56. Egy bimolekuláris reakció sebességi együtthatójának elvi minimuma nincsen.
- T57. Egy másodrendű sebességi együttható mértékegysége $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$.
- T58. Az energiagátolt oldatreakciókban a diffúzió a sebességmeghatározó lépés.
- T59. A nyomás változtatása egyáltalán nincs hatással az oldatreakciók sebességére.
- T60. Az aktivált komplex egy reakcióelegyből elkülöníthető, és szerkezeti jellemezése nagyban segíti a feltételezett mechanizmus igazolását.
- T61. Egy láncreakcióban mindig lennie kell lánccindító és láncterjedő lépéseknek.
- T62. Egy láncreakcióban mindig lennie kell lánצלágazásnak.
- T63. A katalizátor nem befolyásolja a reakció standard szabadentalpiáját.
- T64. A katalizátor nem befolyásolja a bruttó reakció aktiválási energiáját.