Fizikai Kémia (2) – Reakciókinetika Név:

2. zárthelyi dolgozat (**B csoport**) – 2016. 11. 18. ____. sor, ____. oszlop

1. feladat **/ 10 pont**

Az alábbi unimolekulás bomlási reakciót vizsgáljuk:

$$N_2O_4 \rightarrow 2\,NO_2$$

A reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése 300 K és 600 K között a kiterjesztett Arrhenius-egyenlettel adható meg $A = 4{,}05\cdot10^{18}\ \mathrm{s^{-1}}$, $n = -1{,}10$, $E = 53{,}71\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ paraméterekkel. Mekkora a reakció aktiválási entalpiája és aktiválási entrópiája a 500 K-en és a 600 K-en számított sebességi együtthatók alapján, ha feltételezzük, hogy az aktiválási paraméterek hőmérsékletfüggetlenek a vizsgált tartományban?

2. feladat **/ 10 pont**

Nitrometán unimolekulás bomlási reakcióját vizsgáljuk:

$$CH_3NO_2 \rightarrow CH_3 + NO_2$$

A reakció sebességi együtthatójának nyomásfüggése a Lindemann-modellel becsülhető. A reakció unimolekulás sebességi együtthatója 1000 K-en a végtelen nyomásra extrapolált sebességi együttható 70%-a egy adott nyomáson. Hányadrészére csökken az unimolekulás sebességi együttható értéke ugyanezen a hőmérsékleten, ha a nyomást a felére csökkentjük?

$A_0 = 1{,}26\cdot10^{17}\ \mathrm{cm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}}$, $n_0 = 0$, $E_0 = 176\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

$A_\infty = 1{,}78\cdot10^{16}\ \mathrm{s^{-1}}$, $n_\infty = 0$, $E_\infty = 245\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

3. feladat **/ 10+6 pont**

Egy A vegyület bomlása az alábbi elemi reakciókat tartalmazó mechanizmus szerint megy végbe:

$$\begin{aligned} A &\rightarrow 2X\cdot & k_1\\ A + X\cdot &\rightarrow B + Y\cdot & k_2\\ Y\cdot &\rightarrow C + X\cdot & k_3\\ 2\,X\cdot &\rightarrow B + C & k_4 \end{aligned}$$

amelyben A, B és C stabil vegyületek, X· és Y· pedig gyökök, amelyek időbeli koncentrációváltozására alkalmazható a kvázistacionárius közelítés.

a) Határozzuk meg A fogyási sebességét úgy, hogy az ne tartalmazza a gyökök koncentrációit!

b) Határozzuk meg Y· kvázistacionárius koncentrációját úgy, hogy az ne tartalmazza a gyökök koncentrációit!

Szorgalmi feladat **/ 10* pont**

A következő bimolekulás reakció nyomásfüggése jól közelíthető a Lindemann-modellel:

$$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O_2$$

Egy méréssorozat alapján 3,00 atm nyomáson és egy ismeretlen, állandó hőmérsékleten a reakció bimolekulás sebességi együtthatója a végtelen nyomásra extrapolált sebességi együttható 76,2%-a. Mekkora hőmérsékleten végeztük a méréseket, ha ismertek a 0 és végtelen nyomásra extrapolált sebességi együtthatók hőmérsékletfüggését leíró kiterjesztett Arrhenius-paraméterek?

$A_0 = 6{,}85\cdot10^{24}\ \mathrm{cm^6\,mol^{-2}\,s^{-1}}$, $n_0 = -3{,}00$, $E_0 = 0\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

$A_\infty = 7{,}81\cdot10^{9}\ \mathrm{cm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}}$, $n_\infty = 0{,}90$, $E_\infty = 0\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

$$c_{A,t} = c_{A,0}\cdot\exp(-kt) \qquad \frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt \qquad \frac{dc}{dt} = k\prod_i c_i^{n_i} \qquad k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad k = A\cdot T^n\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$k_{uni/bi} = k_\infty\left(\frac{P_r}{P_r+1}\right) \qquad P_r = \frac{k_0[M]}{k_\infty} \qquad k = \left(\frac{k_BT}{h}\right)\frac{Q^\ddagger}{Q_A}\exp\left(-\frac{\Delta E_0^\ddagger}{RT}\right) \qquad k = \left(\frac{k_BT}{h}\right)\exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT}\right)\exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}\right)$$

$$k = \left(\frac{k_BT}{h}\right)\exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}\right) \qquad N_A = 6{,}022\cdot10^{23}\,\frac{1}{\mathrm{mol}},\ R = 8{,}314\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}},\ k_B = 1{,}381\cdot10^{-23}\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}},\ h = 6{,}626\cdot10^{-34}\,\mathrm{Js}$$