Fizikai kémia 2 – Reakciókinetika házi feladatok

2016 ősz

A házi feladatok beadhatóak vagy papír alapon (ez a preferált), vagy e-mail formájában is az rkinhazi@gmail.com címre. E-mail esetén ügyeljetek a megoldás olvashatóságra, illetve ebben az esetben az egyes megoldásokat külön e-mailben küldjétek, tárgyként az adott feladat sorszámával „N. feladat" formátumban. A sikeresen elküldött e-mailekre automatikus válaszüzenetet kaptok, viszont ellenőrizzétek a csatolmányaitokat! (Csatoltátok-e, amit akartatok, olvasható-e, stb.)

A megoldásokra részpontok is járnak, de próbáljátok meg minél tömörebben leírni azokat. Minden feladat összesen 10 pontot ér. A csillaggal jelölt feladatok szorgalmi feladatok, amelyekkel további pluszpontok érhetőek el a házi feladatok pontszámain túl.

A beadási határidő mind papír alapon, mind e-mail esetén a feladatnál jelölt **péntek 10:00**!

1. feladat (határidő: szept. 23.)

Fejezd ki az $S(U,V,N)$ állapotfüggvényből az U, F, H, G, T, p, μ, c_V, c_p mennyiségeket.

2. feladat (határidő: szept. 23.)

Számítsd ki a $H_2 \rightarrow 2\ H$ reakció sebességi együtthatóját az átmenetiállapot-elmélet szerint 1200 K hőmérsékleten, az alábbiak ismeretében: $B_{H_2} = 60{,}853\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{H_2} = 4401{,}2\ \mathrm{cm}^{-1}$, $B_{H_2^{\ddagger}} = 60{,}805\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\Delta_r E_0^{\ddagger} = 335{,}8\ \mathrm{kJ/mol}$. (Segítség: a rezgési állandó cm^{-1} egységben, hullámszámban ($\tilde{\nu}$) van megadva, az állapotösszeg képletében pedig frekvencia (ν) szerepel!)

3. feladat (határidő: szept. 30.)

A dimetil-éter elsőrendű kinetika szerinti termikus bomlását az alábbi egyenlet írja le:

$$(CH_3)_2O \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$$

A vizsgálatokhoz egy 10 dm^3 térfogatú tartályt 50 mmol dimetil-éterrel és 10 mmol metánnal töltöttünk meg. A bomlási reakció sebességi együtthatója 777 K hőmérsékleten $4{,}34 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{s}^{-1}$. Hány mmol metánt tartalmaz a tartály 30 perc elteltével, ha feltételezzük, hogy kizárólag a dimetil-éter bomlási reakciója zajlik le a tartályban?

4. feladat (határidő: szept. 30.)

Az alábbi, másodrendű kinetikát követő gázfázisú reakciót vizsgáljuk:

$$A + B \rightarrow C$$

A mérés körülményei között mind a reaktánsok, mind a termék gáz halmazállapotú. A mérés kezdetén a tartályt sztöchiometrikus arányban töltjük meg az A és a B reaktánssal, az így kapott elegy nyomása kezdetben 600 torr 400 K hőmérsékleten. Mennyi a reakció mért sebességi együtthatója, ha tudjuk, hogy 2,5 óra elteltével a tartályban lévő nyomás 478 torr értékre csökken állandó körülmények között?

5. feladat (határidő: okt. 7.)

Az alábbi összetett reakciót vizsgáltuk:

$$A + 2B + C \rightarrow \text{termékek}$$

A reakció kezdeti sebességét megmértük hat különböző kezdeti reaktánskoncentráció esetén, a mérések eredményei az alábbi táblázatban láthatóak.

	$[A]_0$ / mol dm^{-3}	$[B]_0$ / mol dm^{-3}	$[C]_0$ / mol dm^{-3}	v_0 / mol dm^{-3} s^{-1}
I.	0,19	0,32	0,72	$2{,}24 \cdot 10^{-2}$
II.	0,29	0,44	0,68	$8{,}18 \cdot 10^{-2}$
III.	0,24	0,32	0,72	$3{,}57 \cdot 10^{-2}$
IV.	0,19	0,44	0,48	$2{,}95 \cdot 10^{-2}$
V.	0,29	0,44	0,58	$7{,}55 \cdot 10^{-2}$
VI.	0,19	0,51	0,48	$3{,}68 \cdot 10^{-2}$

Mennyi az egyes reaktánsok részrendje, illetve mennyi a vizsgált reakció sebességi együtthatója?

6. feladat (határidő: okt. 7.)

a) Adott az alábbi, elsőrendű kinetikát követő oldatfázisú reakció:

$$A \rightarrow B + C$$

A reaktáns kezdeti koncentrációja 0,200 mol dm^{-3}, amely 5,72 s alatt csökken a felére az 50,0 °C-on termosztált reakcióedényben. Milyen formában írható fel a reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése az Arrhenius-egyelet alapján a mérés hőmérsékletének környezetében, ha a reakció aktiválási energiája ebben a hőmérséklettartományban 42,7 kJ mol^{-1}, tehát mennyi a felírható Arrhenius-egyenletben a preexponenciális együttható?

b) Adott az alábbi, másodrendű kinetikát követő oldatfázisú reakció:

$$A + B \rightarrow C$$

A reaktánsok kezdeti koncentrációja 0,200 $mol\,dm^{-3}$, amely 5,72 s alatt csökken a felére az 50,0 °C-on termosztált reakcióedényben. Milyen formában írható fel a reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése az Arrhenius-egyelet alapján a mérés hőmérsékletének környezetében, ha a reakció aktiválási energiája ebben a hőmérséklettartományban 42,7 $kJ\,mol^{-1}$, tehát mennyi a felírható Arrhenius-egyenletben a preexponenciális együttható?

*** I. szorgalmi feladat (5 pont, határidő: okt. 7.)**

A gyakorlat során szó esik többféle kinetikai egyszerűsítő elvről, amelyek segítségével egyes összetett reakciómechanizmusok kinetikai differenciálegyenlet-rendszerei leegyszerűsíthetők, ilyen lehet például a pszeudorendek vagy a kvázistacionárius közelítések alkalmazása. Egy további módszer a sebességmeghatározó lépés meghatározása, amelyre ez a feladat egy egyszerű példát mutat.

Sorozatos elsőrendű reakciók esetén a sebességmeghatározó lépés az a reakció, amelynek sebességi együtthatója több nagyságrenddel kisebb a többi reakcióéhoz képest. Ebben az esetben gyakorlatilag kizárólag ennek a reakciónak a sebességi együtthatója határozza meg a végső termék mennyiségét. Erre egy szemléletes példa az alábbi bomlási sor:

$$^{210}_{81}\mathrm{Tl} \xrightarrow{\beta^- - 1{,}303\ \mathrm{perc}} {}^{210}_{82}\mathrm{Pb} \xrightarrow{\beta^- - 22{,}3\ \mathrm{év}} {}^{210}_{83}\mathrm{Bi} \xrightarrow{\beta^- - 5{,}012\ \mathrm{nap}} {}^{210}_{84}\mathrm{Po} \xrightarrow{\alpha - 138{,}4\ \mathrm{nap}} {}^{206}_{82}\mathrm{Pb}$$

A reakciók a $4n+2$ bomlási sor tagjai, a felezési idők az egyes egyenleteknél láthatóak. Amennyiben 1 mmol tiszta $^{210}_{81}\mathrm{Tl}$ nuklidból indulunk ki, mennyi idő elteltével jutunk 0,8 mmol $^{206}_{82}\mathrm{Pb}$ stabil nuklidhoz a bomlási sor alapján?

(Megjegyzések: – A sebességmeghatározó lépés meghatározása csak egyben *sorozatos* és *elsőrendű* reakciók esetében ilyen egyszerű. Tetszőleges bonyolultabb reakciómechanizmus esetén az a sebességmeghatározó lépés, amely sebességi együtthatójának kismértékű növelése a végtermék keletkezési sebességét jelentősen megnöveli, ez pedig gyakran nem a legkisebb sebességi együtthatójú reakciólépés!

– A megoldás könnyen ellenőrizhető az előadáson bemutatott COPASI program segítségével.)

7. feladat (határidő: okt. 14.)

A N_2O_5 bomlása az alábbi négylépéses reakciómechanizmussal írható le:

$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$ k_1

$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$ k_2

$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO_2 + O_2 + NO$ k_3

$N_2O_5 + NO \rightarrow 3NO_2$ k_4

Fejezd ki a NO és a NO_3 köztitermékek koncentrációját a kvázistacionárius közelítés felhasználásával úgy, hogy azok kizárólag a sebességi együtthatókat és a stabil anyagok koncentrációit tartalmazzák!

8. feladat (határidő: okt. 21.)

Az alábbi unimolekulás reakció nyomásfüggését vizsgáljuk:

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H$$

Mekkora a reakció sebességi együtthatója a Lindemann-modell szerint 1200 K hőmérsékleten és 1 atm nyomáson, ha ismertek a reakció 0 és végtelen nagy nyomásra extrapolált sebességi együtthatóinak a kiterjesztett Arrhenius-egyenlet alapján megadott paraméterei?

$A_0 = 4{,}90 \cdot 10^{42}\ \mathrm{cm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}}$, $n_0 = -6{,}43$, $E_0 = 107{,}2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

$A_\infty = 8{,}85 \cdot 10^{20}\ \mathrm{s^{-1}}$, $n_\infty = -1{,}23$, $E_\infty = 102{,}2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

9. feladat (határidő: okt. 28.)

Az alábbi bimolekulás reakció nyomásfüggését vizsgáljuk:

$$NO_2 + O \rightarrow NO_3$$

A Lindemann-modell szerint 1000 K hőmérsékleten hány atm nyomáson lesz a bimolekulás sebességi együttható éppen a végtelen nagy nyomásra extrapolált sebességi együttható fele, ha ismertek a reakció 0 és végtelen nagy nyomásra extrapolált sebességi együtthatóinak a kiterjesztett Arrhenius-egyenlet alapján megadott paraméterei?

$A_0 = 1{,}49 \cdot 10^{28}\ \mathrm{cm^6\,mol^{-2}\,s^{-1}}$, $n_0 = -4{,}08$, $E_0 = 10{,}3\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

$A_\infty = 1{,}33 \cdot 10^{13}\ \mathrm{cm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}}$, $n_\infty = 0$, $E_\infty = 0\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

10. feladat (határidő: okt. 28.)

A gyakorlat során az aktiválási paraméterek meghatározásakor vizsgált

$$\text{A} \rightarrow \text{termék(ek)}$$

unimolekulás reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése az alábbi Arrhenius-paraméterekkel adható meg a 900–1100 K hőmérséklettartományban:

$A = 4{,}880 \cdot 10^{16}\ \text{s}^{-1}$, $E_a = 91{,}31\ \text{kJ mol}^{-1}$

A gyakorlaton vett példa alapján 1000 K és 1100 K között feltételezve, hogy a két hőmérsékletérték között az aktiválási paraméterek hőmérsékletfüggetlenek, az aktiválási entalpia értéke $82{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$, az aktiválási entrópia értéke pedig $55{,}8\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ lett. Határozzuk meg a gyakorlaton vett példához hasonlóan a reakció aktiválási entalpiáját és aktiválási entrópiáját a 900 K-en és az 1000 K-en vett sebességi együtthatók alapján!

($h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Js, $k_B = 1{,}381 \cdot 10^{-23}\ \text{J K}^{-1}$)

***II. szorgalmi feladat (10 pont, határidő: okt. 28.)**

Egy reakció aktiválási energiája az alábbi kifejezés szerint határozható meg:

$$E_a = -R\left(\frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)}\right)$$

Fejezzük ki az A, n és E Arrhenius-paraméterek függvényében az aktiválási energiát, amennyiben a sebességi együttható hőmérsékletfüggését a kiterjesztett Arrhenius-egyenlet szerint, vagyis $k = A \cdot T^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ alakban írjuk fel!