

## Reakciókinetika I.: Homogén rendszerek

F85. 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.

F86. A  $^{14}\text{C}$  radioaktív izotóp kinetikailag elsőrendű, 0,160 MeV energiájú  $\beta$ -bomlásának felezési ideje 5730 év. Egy régészeti minta faanyagának  $^{14}\text{C}$ -izotóp tartalma 72 %-a az élő fákénak. Milyen korú a lelet?

F87. A szaharóz savas oldatban 66 perc elteltével 57 %-ban hidrolizált. Feltételezve, hogy a reakció kinetikailag elsőrendű, számítsa ki a 75 %-os hidrolízishez szükséges időt.

F88. 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<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-oldatban, ha a kezdeti koncentrációk:  $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]_0 = 0,645$  mol dm<sup>-3</sup> és  $[\text{Br}_2]_0 = 0,0193$  mol dm<sup>-3</sup>, 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

F89. Az alábbi adatokat a „CH + O<sub>2</sub> → termékek” reakció pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatójára mérték  $[\text{CH}] \ll [\text{O}_2]$  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
$k_{\Psi} / \text{s}^{-1}$	19600	29850	34590	45700	59700	64700	80700

Határozza meg a bimolekuláris  $k$  sebességi együttható értékét.

F90. 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.

F91. 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 mol dm<sup>-3</sup> volt.

- F92. A szulfátionoknak formiátionok feleslegében lejátszódó reakciójára villanófénytólizissal az alábbi adatokat kapták:

Idő / $\mu\text{s}$	10	20	30	40	50	60	70	80
$I_{\text{abs}}/I_0$	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.

- F93. 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	$\infty$
Fogyás / $\text{cm}^3$	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.

- F94. 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  $[A] = [B]$ .

- F95. 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 ( $0,050 \text{ mol dm}^{-3}$ )?

- F96. Az A anyag a  $2\text{A} \rightarrow \text{B}$  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  $[A]_0 = 1,70 \text{ mol dm}^{-3}$ ?

- F97. 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  $0,043 \text{ mol dm}^{-3}$ ?

- F98. A  $2\text{A} \rightarrow \text{P}$  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.

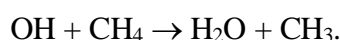
- F99. Valamely egyértékű szerves sav észterét egy egyértékű lúggal reagáltatnak. Az észter kezdeti koncentrációja az oldatban  $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ . A reakcióelegyből vett  $10,00 \text{ cm}^3$ -es mintákat  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú HCl-al titrálták. Kezdetben  $5,05 \text{ cm}^3$  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.

- F100. A jódatom rekombinációjának kinetikáját tanulmányozták argon jelenlétében. A reakció rendűségét az ún. kezdeti sebességek módszerével határozták meg.  
A jódképződés kezdeti sebessége  $v_0$  ( $\text{M s}^{-1}$ ) a következő táblázat szerint változik a kiindulási koncentrációk változtatásával:

	$10^5 \cdot [\text{I}]_0 / (\text{mol dm}^{-3})$			
$10^3 \cdot [\text{Ar}]_0 / (\text{mol dm}^{-3})$	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.

- F101. A metán a légkör alsó részének (troposzféra) fontos, nyomokban jelen lévő alkotórésze. A legfontosabb metánfogyasztó reakció a következő:



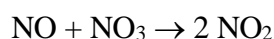
A troposzféra hőmérséklete a magassággal csökken. Számítsa ki a reakció sebességi együtthatójának relatív csökkenését a Föld felszínétől ( $T = 295 \text{ K}$ ) a troposzféra felső határáig ( $T = 220 \text{ K}$ ). A reakció aktiválási energiája:  $19,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

- F102. Egy reakció sebessége megkétszereződik, ha  $290 \text{ K}$ -ről  $300 \text{ K}$ -re emelkedik a hőmérséklet. Számítsa ki az aktiválási energiát.
- F103. Egy bizonyos reakció sebességi együtthatója  $30,0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on  $2,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -on pedig  $1,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Számítsa ki a reakció aktiválási energiáját.

- F104. A  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO} \rightarrow 3 \text{NO}_2$  reakcióra a következő sebességi egyenletet találták érvényesnek:

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

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



Mit tudunk mondani az egyes reakciólépések sebességi együtthatóinak viszonyáról?

- F105. A ferricianid és jodid ionok közötti reakció kinetikájára a következő sebességi egyenletet találták érvényesnek:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^2 [\text{I}^-]^2}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

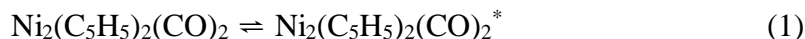
Javasoljon egy mechanizmust, amely ezt a sebességi egyenletet eredményezi.

- F106. 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:



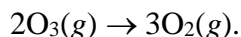
Határozza meg a steady-state sebességi egyenletet. Milyen formában adható meg a sebességi egyenlet, ha  $k_{-1}[\text{Fe}^{\text{II}}] \gg k_2[\text{V}^{\text{III}}]$ ?

F107. 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  $k_{\Psi}$  pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót?

F108. A légkörben lejátszódó egyik legfontosabb reakció a következő egyenlettel írható le:



Ismertek a következő kísérleti adatok:

$p(\text{O}_3) / \text{torr}$	0,20	0,20	0,40
$p(\text{O}_2) / \text{torr}$	0,50	1,00	1,00
$v_0 / (\text{torr s}^{-1})$	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  $\alpha$  és  $\beta$  értéke?
- Mennyi a sebességi együttható átlagos értéke?
- Milyen kinetikai hatása van az  $\text{O}_2$ -nek az adott körülmények között?
- Az alábbi öt mechanizmus közül melyik alkalmas a sebességi egyenlet értelmezésére?

