1. Egy
$$\mathrm{A} + \mathrm{B} + \mathrm{C} \rightarrow \text{termékek}$$
egyenlet szerint lezajló reakciót vizsgáló mérésben az alábbi táblázat szerinti kiindulási koncentrációkkal állítottunk össze reakcióelegyeket, majd – a reakció kezdetén – meghatároztuk a reakciósebességet:

Mérés	$\frac{c_{\mathrm{A},0}}{\mathrm{mol\ dm^{-3}}}$	$\frac{c_{\mathrm{B},0}}{\mathrm{mol\ dm^{-3}}}$	$\frac{c_{\mathrm{C},0}}{\mathrm{mol\ dm^{-3}}}$	$\frac{v}{\mathrm{mol\ dm^{-3}s^{-1}}}$
№1	1,0	0,30	0,50	$1{,}8 \cdot 10^{-7}$
№2	1,0	0,30	0,25	$1{,}8 \cdot 10^{-7}$
№3	1,0	0,10	0,25	$6{,}0 \cdot 10^{-8}$
№4	0,50	0,10	0,25	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$

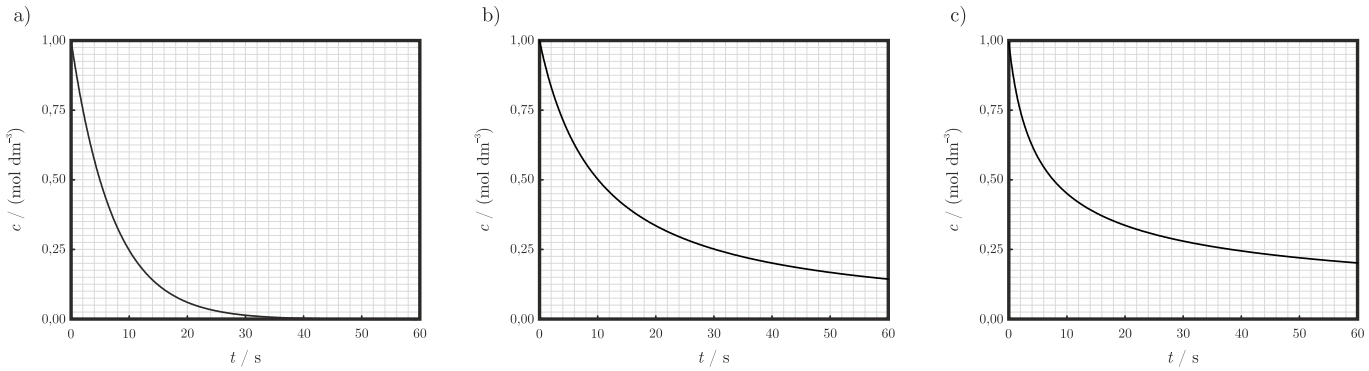
Állapítsa meg a reagáló anyagok részrendjeit és a reakciósebességi együtthatót!

2. Egy
$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow \text{termékek}$$
egyenlet szerint lezajló reakciót vizsgáló mérésben az alábbi táblázat szerinti kiindulási koncentrációkkal állítottunk össze reakcióelegyeket, majd – a reakció kezdetén – meghatároztuk a reakciósebességet:

Mérés	$\frac{c_{\mathrm{A},0}}{\mathrm{mol\ dm^{-3}}}$	$\frac{c_{\mathrm{B},0}}{\mathrm{mol\ dm^{-3}}}$	$\frac{v}{\mathrm{mol\ dm^{-3}s^{-1}}}$
№1	0,10	0,010	10^{-4}
№2	0,10	0,10	10^{-3}
№3	0,050	0,20	10^{-3}

Állapítsa meg a reagáló anyagok részrendjeit és a reakciósebességi együtthatót!

3. Adott az alábbi reakció, és a hozzátartozó sebességi egyenlet:
$$2\mathrm{H_2S} + \mathrm{SO_2} \rightarrow 3\mathrm{S} + 2\mathrm{H_2O}, \qquad v = k\, c^2_{\mathrm{H_2S}}\, c^2_{\mathrm{SO_2}}.$$
Mekkora a kénhidrogén koncentrációja, ha a sebességi együttható $k = 5{,}56\ \mathrm{dm^9\ mol^{-3}\,s^{-1}}$, a reakció sebessége $7{,}32 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}\,s^{-1}}$, és a kén-dioxid koncentrációja $0{,}856\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$?
4. Különböző reakciók kinetikai vizsgálata során az egyik reaktáns c koncentrációját az idő függvényében mértük, és a lenti ábrán látható görbékhez jutottunk. Állapítsuk meg mindhárom reakcióra a reakciórendet és a reakciósebességi együttható értékét!
5. Az alábbi, $k = 0{,}0183\ \mathrm{s^{-1}}$ sebességi együtthatójú reakció elsőrendű a foszfinra nézve:
$$4\mathrm{PH_3(g)} \rightarrow \mathrm{P_4(g)} + 6\mathrm{H_2(g)}$$
Állapítsa meg a felezési időt! Mennyi idő alatt reagál el az eredeti minta 2/3-a?
6. Egy reakció sebességi együtthatója 400 K-en $5{,}78 \cdot 10^5\ \mathrm{s^{-1}}$; 300 K-en $3{,}21 \cdot 10^5\ \mathrm{s^{-1}}$. Mekkora a reakció aktiválási energiája?
7. Egy reakcióelegy hőmérsékletét 25 °C-ról 35 °C-ra növelve a reakciósebesség megkétszereződését tapasztaljuk. Mekkora a reakció aktiválási energiája?



Emlékeztetőül.

— Egy $\sum_i \nu_i \mathrm{A}_i = 0$ reakciók térfogatra normált *reakciósebességét* $v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\,\xi}{\mathrm{d}\,t} = \frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}\,c_{\mathrm{A}_i}}{\mathrm{d}\,t}$ alakban, vagyis a reakciókoordináta idő szerinti deriváltjával definiáljuk.

— Kémiai reakciók (egyszerű esetben a molekularitást tükröző, összetett reakciók esetén merőben formális) kinetikai leírásakor a reakciósebességet $v = -k\prod c_i^{r_i}$ alakú, ún. tömeghatás-egyenletekkel definiáljuk. Itt c_i a reagáló anyagok koncentrációja; az r_i (általában, de nem mindig egész) számokat a reagáló anyagok *részrendjeinek* nevezzük; a k együtthatót pedig *reakciósebességi együtthatónak* hívjuk. A k reakciósebességi együttható mértékegysége az $r = \sum_i r_i$ *bruttó reakciórendtől* függően $[k] = \left(\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{dm^3}}\right)^{1-r}\mathrm{s^{-1}}$.

— Egyetlen anyagfajta (önmagával, vagy hozzá képest feleslegben lévő más anyagokkal) való reakciója során az anyag koncentrációja gyakran a $\frac{\mathrm{d}\,c}{\mathrm{d}\,t} = -kc^r$ differenciálegyenletnek tesz eleget. Ennek általános megoldása a $c(t) = \sqrt[1-r]{c_0^{1-r} + k(r-1)t}$ kifejezés. Ez a kifejezés egész rendű reakciók esetén egyszerűsíthető:

$r = 1$-re (határesetben): $c(t) = c_0 \exp(-kt)$ $\qquad$ $r = 2$-re: $c(t) = \frac{1}{c_0^{-1}+kt}$ $\qquad$ $r = 3$-ra: $c(t) = \frac{1}{\sqrt{c_0^{-2}+2kt}}$

A fenti egyenletekben c_0 a kezdeti koncentrációt jelöli.

— A fenti esetben definiálható a vizsgált anyagfajta $t_{1/2}$ *felezési ideje.* Ez az ahhoz szükséges időtartam, hogy valamely kezdeti koncentráció a felére csökkenjen. A felezési idő általánosságban a $t_{1/2} = \frac{2^{r-1}-1}{k(r-1)}c_0^{1-r}$ kifejezéssel adható meg, de ez a kifejezés egész r rendekre egyszerűsíthető.

$r = 1$-re (határesetben): $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ $\qquad$ $r = 2$-re: $t_{1/2} = \frac{1}{c_0 k}$ $\qquad$ $r = 3$-ra: $t_{1/2} = \frac{3}{2c_0^2 k}$

— A reakciósebességi együtthatók hőmérsékletfüggését leíró, $k = A\exp\left(\frac{-E^{\neq}}{RT}\right)$ alakú összefüggést *Arrhenius*-egyenletnek nevezzük. Ebben $E^{\neq}$ a reakció *aktiválási energiája*; A az ún. *preexponenciális együttható.*

Néhány példa megoldása.

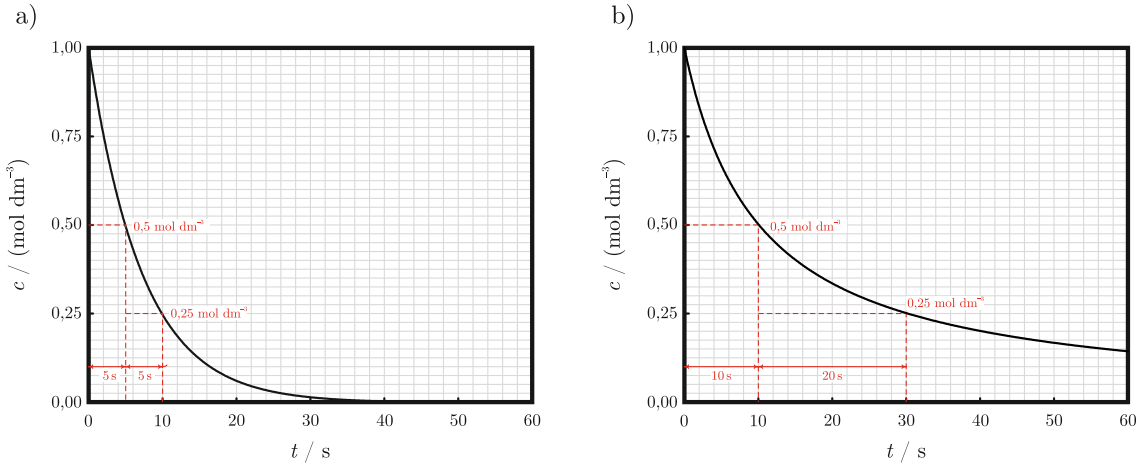
1. feladat. Az A anyag részrendje a 3. és a 4. mérésből $r_\mathrm{A} = 2$, mivel az A koncentrációjának felére csökkenésével a sebesség negyedére csökkent. A B anyag részrendje a 2. és a 3. mérésből $r_\mathrm{B} = 1$, mivel a B koncentrációjának harmadára csökkenésével a reakciósebesség is harmadára csökken. A C anyag részrendje az 1. és a 2. mérésből $r_\mathrm{C} = 0$, mivel itt C koncentrációjának megváltoztatása nem okozta a reakciósebesség megváltozását. A részrendek egyébként – általánosságban – megadhatók az

$$\log \tilde{v} = \log \tilde{k} + r_\mathrm{A} \log \tilde{c}_{\mathrm{A},0} + r_\mathrm{B} \log \tilde{c}_{\mathrm{B},0} + r_\mathrm{C} \log \tilde{c}_{\mathrm{C},0}$$

egyenlet négyszeri felírásával (a különböző mérésekre), és innen a négy ismeretlen ($\log k$, valamint r_A, r_B és r_C) kifejezésével is. Vegyük észre, hogy az egyenlet tetszőleges alapú logaritmusokkal is felírható. Az egyenletből kifejezhető a reakciósebességi együttható: $k = 6 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{dm^6 mol^{-2} s^{-1}}$.

3. feladat. A sebességi egyenletbe való behelyettesítéssel $c_{\mathrm{H_2S}} = 0{,}0134\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$.

4. feladat. A feladat a) és b) részének megoldásához tanulmányozzuk a következő ábrákat!



A feladat a) részében a felezési idő látnivalóan nem függ a koncentrációtól, ami elsőrendű reakcióra utal. A felezési idő $t_{1/2} = 5$ s, amiből $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 0{,}1386\ \mathrm{s^{-1}}$.

A feladat b) részében különböző koncentrációkhoz különböző felezési időket olvashatunk le; így például a $c_{0,\,a} = 1\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$ koncentrációhoz $t_{1/2,\,a} = 10$ s felezési idő, a $c_{0,\,b} = 0{,}5\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$ koncentrációhoz $t_{1/2,\,b} = 20$ s felezési idő tartozik.

Felhasználva a felezési idő az emlékeztetőben is adott képletét, a

$$\ln \tilde{t}_{1/2,\,a} = \ln\left(\frac{2^{r-1}-1}{\tilde{k}(r-1)}\right) + (1-r)\ln \tilde{c}_{0,\,a}$$
$$\ln \tilde{t}_{1/2,\,b} = \ln\left(\frac{2^{r-1}-1}{\tilde{k}(r-1)}\right) + (1-r)\ln \tilde{c}_{0,\,b}$$

egyenlet megoldása a feladatunk; ebből $r = 2$ (a reakció tehát másodrendű), és $k = 0{,}1\ \mathrm{dm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}}$. A c) feladatrész megoldását nem közöljük.

6. feladat. Az Arrhenius-egyenletet két különböző hőmérsékletre felírva adódik, hogy $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E^{\neq}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$, ahonnan (a feladat szövegében megadott adatok behelyettesítésével) $E^{\neq} = 5{,}87\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$.