1. Számítsuk ki az A és B molekulák ütközési frekvenciáját, ha mind az A, mind a B anyag parciális nyomása 100 kPa 300 K hőmérsékleten, az A molekula átmérője 0,3 nm, a B molekuláé 0,4 nm, a részecskék átlagos sebessége pedig 500 m s^{-1} ezen a hőmérsékleten. Az ütközések hányad része történik elegendő energiával ahhoz, hogy végbemenjen a reakció az adott hőmérsékleten, ha az aktiválási energia 40 kJ mol^{-1}? Határozzuk meg a reakció sebességi együtthatóját! A sztérikus faktor értékét tekintsük egységnyinek.
2. Az NO_2 gázfázisú bimolekulás reakcióban bomlik NO és O_2 képződése mellett, a

$$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$$

reakcióban. A $v = k\,[NO_2]$ alakú sebességi egyenlet k sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggését vizsgálva megállapították, hogy $T_1 = 700$ K, illetve $T_2 = 1000$ K hőmérsékleteken a sebességi együtthatók értékei rendre $k_1 = 9{,}7{\cdot}10^3$ $cm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}$, és $k_2 = 3{,}1{\cdot}10^6$ $cm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}$. Határozzuk meg a sztérikus faktor (f), a reaktív ütközési hatáskeresztmetszet (σ^*), és az aktiválási energia ($E^{\neq}$) értékét, ha $\sigma = 0{,}060$ nm^2-nek adódott!
3.

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(\ell) + O_2(g)$$

reakciót bromidionok katalizálják. A mechanizmus:

$$H_2O_2(aq) + Br^-(aq) \xrightarrow{k_1} H_2O(\ell) + BrO^-(aq)$$
$$BrO^-(aq) + H_2O_2(aq) \xrightarrow{k_2} H_2O(\ell) + O_2(g) + Br^-(aq)$$

Ismert, hogy $k_1 \gg k_2$. A BrO^- köztitermékre a kvázistacionaritás feltételét alkalmazva állapítsa meg a reakció egyszerűsített sebességi egyenletét!
4. A

$$2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

reakciót vizsgálva megállapították, hogy annak sebességi egyenlete

$$v = -\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}\,[N_2O_5]}{\mathrm{d}\,t} = k'\,[N_2O_5]$$

alakú. Alkalmazva az NO és NO_3 köztitermékekre a kvázistacionárius közelítést, igazolja, hogy a felírt sebességi egyenlet összhangban lehet az

$$N_2O_5 \underset{k_{a-}}{\overset{k_{a+}}{\rightleftharpoons}} NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_b} NO_2 + O_2 + NO$$
$$NO + N_2O_5 \xrightarrow{k_c} 3NO_2$$

mechanizmussal! Fejezze ki a k' látszólagos sebességi együttható értékét a részreakciók sebességi együtthatóival!
5. A szennyezett városi légkörben az O_3, az NO_2 és az NO a következő módon reagálnak:

$$NO_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} NO + O$$
$$O + O_2 + M \xrightarrow{k_2} O_3 + M$$
$$O_3 + NO \xrightarrow{k_3} NO_2 + O_2.$$

Mutassa meg, hogy ha az O oxigéngyökre és az O_3 ózonmolekulára a kvázistacionárius közelítést alkalmazzuk, akkor

$$[O_3] = \frac{k_1\,[NO_2]}{k_3\,[NO]}.$$

6. Egy E enzim és egy S szubsztrát gyors előegyensúlyban képezi az ES komplexet, aminek lassú bomlásával a P termék keletkezik.

$$E + S \underset{k_{1-}}{\overset{k_{1+}}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} P.$$

A reakciósebességi együtthatók: $k_{1+} = 10^{-2}$ $dm^3\,mmol^{-1}\,s^{-1}$, $k_{1-} = 10^{-1}$ s^{-1} és $k_2 = 10^{-2}$ s^{-1}. A következő oldal bal oldali ábrája numerikus megoldást közöl arra az esetre, amikor $[S]_0 = 500$ mmol dm^{-3} és $[E]_0 = 200$ mmol dm^{-3}. Az ilyen típusú rendszerek ún. *Michaelis–Menten*-féle kinetikai leírásának közelítő eredménye a reakciósebesség

$$v = \frac{\mathrm{d}\,[P]}{\mathrm{d}\,t} = \frac{k_2\,[S]}{K_M + [S]}\,[E]_0$$

alakú kifejezése, ahol $K_M = \frac{k_{-1}+k_2}{k_1}$ az ún. Michaelis-állandó. A következő oldal ábrájának jobb oldala mutat numerikusan, illetve a fenti közelítésből számított reakciósebességeket az idő függvényében. Állapítsa meg, tekinthető-e érvényesnek az itt tárgyalt rendszerre a Michaelis–Menten modell! Az ábra alatt elhelyezett táblázat összetartozó reciprok enzimkoncentráció és reciprok reakciósebesség értékeket tartalmaz, különböző időpontokban mérve. Az adatokat a táblázattól jobbra ún. *Lineweaver–Burke* diagramon ábrázoltuk. Az adatpontokra illesztett egyenes egyenletéből számítsa ki a végtelen szubsztrátkoncentrációhoz tartozó reakciósebesség (v_{max}), a k_2 reakciósebességi együttható, illetve a Michaelis-állandó értékét, és vesse össze ezeket a feladat szövegében szereplő adatokkal!

Emlékeztetőül.

— Az ún. *ütközési elmélet* szerint egy k reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggése a $k = \sigma^*\,N_A\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}\exp\left(-\frac{E^{\neq}}{RT}\right)$ egyenlettel írható le. Itt N_A az *Avogadro*-állandó, $E^{\neq}$ az *aktiválási energia*, μ az ütköző részecskék *redukált moláris tömege*, $\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$ a molekulák átlagsebessége, σ^* pedig az ún. *reaktív ütközési hatáskeresztmetszet*. Utóbbi a σ tényleges hatáskeresztmetszettel a $\sigma^* = f\sigma$ összefüggés szerint arányos; az f számot sztérikus faktornak nevezzük. A μ redukált moláris tömeg az M_1 és M_2 moláris tömegű ütköző részecskékre a $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1+M_2}$ összefüggésből számítható ki.

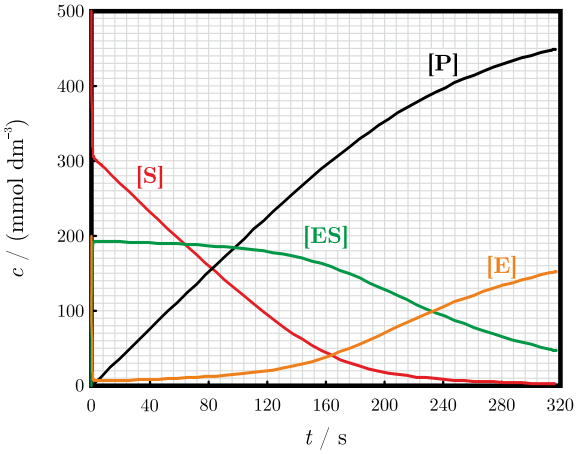
— Két (A és B, r_A és r_B sugarú) molekula ütközésekor a σ *ütközési hatáskeresztmetszet* a $\sigma = \pi\,(r_A + r_B)^2$ összefüggésből számítható ki. Ha egy tartály két gázt (A és B) adott koncentrációkban tartalmaz, akkor a gáztartályban – a gázok kinetikus elmélete szerint – az A és B molekulák közötti ütközések gyakorisága $\nu = N_A^2\,[A]\,[B]\,\sigma\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$; vagyis arányos az ütközési hatáskeresztmetszettel és a gázmolekulák átlagsebességével. Az ütközési elmélet szerint két gázmolekula ütközése $f\exp\left(-\frac{E^{\neq}}{RT}\right)$ valószínűséggel lesz hatásos, vagyis reakciót eredményező. Itt f a sztérikus faktor, $E^{\neq}$ az aktiválási energia.

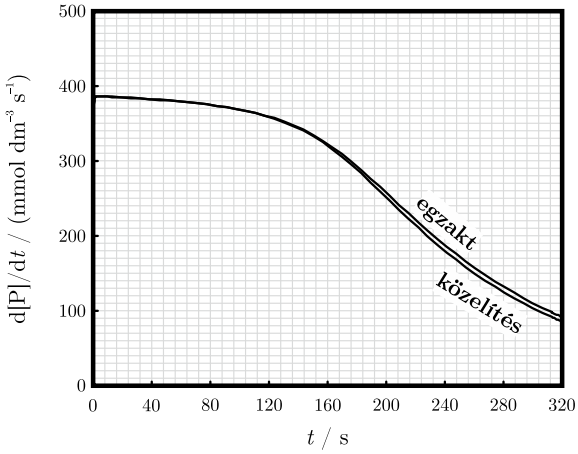
— Összetett mechanizmusú reakciók vizsgálatának egyik lehetséges módja az ún. *sebességmeghatározó lépés* azonosítása. Egy mechanizmusban azt a lépést lehet sebességmeghatározónak tekinteni, amely lépés sebességi együtthatójának kis megnövelésére a végtermék termelődési sebessége jelentősen megnő.

— Az ún. *kvázistacionárius közelítés* (angol neve quasi-steady-state approximation, QSSA) során feltételezzük, hogy egyes – kis mennyiségben előforduló, erősen reaktív – köztitermékek koncentrációja a reakció során közel állandónak tekinthető. (Ilyen például a legtöbb gyök.) Ilyenkor az illető anyag koncentrációjára felírható, hogy $\frac{\mathrm{d}\,c}{\mathrm{d}\,t} = 0$, és ezzel a reakció kinetikáját leíró differenciálegyenlet-rendszer gyakran egyszerűsíthető.

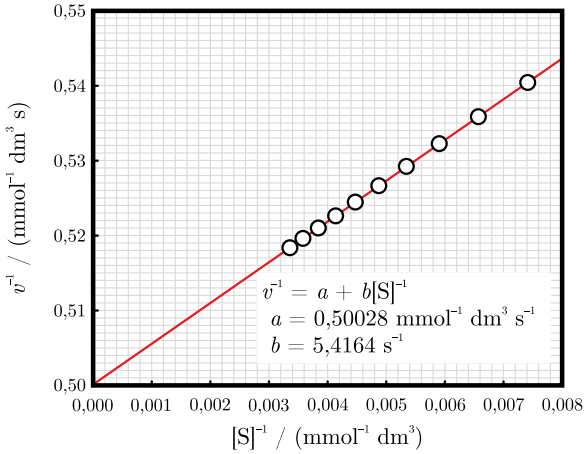
— Az ún. *gyors előegyensúly* feltételezése szintén hozzásegíthet összetett mechanizmusú reakciók egyszerűsített kinetikai leírásához. Ha egy gyors egyensúlyi reakció reaktánsait sokkal lassabb reakciók fogyasztják, akkor az egyensúlyi reakció reaktánsainak koncentrációját csak az egyensúly alapján meg lehet határozni, a többi reakció hatását itt nem kell figyelembe venni.

— Ha az egyik reaktáns *nagy feleslegben* van, akkor a reakció során koncentrációja elhanyagolható mértékben változik és állandónak tekinthető. Ennek alapján pl. másodrendű reakciólépés elsőrendűvé alakítható át a nagy feleslegben alkalmazott reaktáns koncentrációjának a sebességi együtthatóba való beolvasztásával.





t / s	$[S]^{-1}$ / (mmol^{-1} dm^3)	v^{-1} / (mmol^{-1} dm^3 s)
5	0,00335655	0,518423
15	0,00358273	0,519660
25	0,00383999	0,521065
35	0,00413487	0,522674
45	0,00447579	0,524532
55	0,00487373	0,526697
65	0,00534317	0,529247
75	0,00590351	0,532285
85	0,00658111	0,535948
95	0,00741221	0,540427



Néhány példa megoldása.

1. feladat. A megadott hőmérséklet és parciális nyomás adatokból $c = \frac{P}{RT} = 40{,}093$ mol m^{-3} mindkét molekulára. Az átmérőkből sugarakat számolva, ezekből a hatáskeresztmetszet $\sigma = (r_\mathrm{A} + r_\mathrm{B})^2 \pi = 3{,}8485 \cdot 10^{-19}$ m^2. Az ütközési frekvencia ebből, illetve a megadott $\langle v \rangle$ átlagsebességből $\nu = N_\mathrm{A}^2 c^2 \sigma \langle v \rangle = 1{,}11351 \cdot 10^{35}$ s^{-1}. A hatásos ütközések valószínűsége $\exp\left(-\frac{E^{\neq}}{RT}\right) = 1{,}0843 \cdot 10^{-7}$. A reakciósebességi együttható $k = \sigma N_\mathrm{A} \langle v \rangle \exp\left(-\frac{E^{\neq}}{RT}\right) = 12{,}518$ m^3 mol^{-1} s^{-1}.

3. feladat. A $\mathrm{BrO^-}$ ionokra a kvázistacionaritás feltételének alkalmazása azt jelenti, hogy ezen ionok keletkezésének és fogyásának sebességét állandónak tekintjük, vagyis, hogy

$$\frac{\mathrm{d}\left[\mathrm{BrO^-}\right]}{\mathrm{d}\,t} = -k_1 \left[\mathrm{H_2O_2}\right] \left[\mathrm{Br^-}\right] + k_2 \left[\mathrm{BrO^-}\right] \left[\mathrm{H_2O_2}\right] = 0.$$

Ezt átrendezve

$$\left[\mathrm{BrO^-}\right] = \frac{k_1}{k_2} \left[\mathrm{Br^-}\right].$$

Felírva most a reakciósebességet

$$v = -\frac{\mathrm{d}\left[\mathrm{H_2O}\right]}{\mathrm{d}\,t} = k_1 \left[\mathrm{H_2O_2}\right] \left[\mathrm{Br^-}\right] + k_2 \left[\mathrm{BrO^-}\right] \left[\mathrm{H_2O_2}\right]$$

alakban, az előző két egyenletből

$$v = 2k_1 \left[\mathrm{H_2O_2}\right] \left[\mathrm{Br^-}\right].$$

6. feladat. A maximális sebesség értéke a Lineweaver–Burke egyenes tengelymetszetének reciproka, $v_\mathrm{max} = 1/a = 1{,}999$ mmol dm^{-3} s^{-1}. A $v_\mathrm{max} = k_2 \left[\mathrm{E}\right]_0$ egyenletből ekkor $k_2 \approx 10^{-2}$ s^{-1}, vagyis a feladat szövegében megadott érték. A Michaelis-állandó nem más, mint a Lineweaver–Burke-egyenes zérushelye reciprokának mínusz egyszerese. Ez az egyenes egyenlete alapján $K_\mathrm{M} = 10{,}83$, ami valóban jó közelítéssel egyezik a $K_\mathrm{M} = \frac{k_{-1}+k_2}{k_1} = 11$ értékkel.