

## Reakciókinetika feladatok

1. Az A anyag bomlása másodrendű kinetikát követ. Katalizátor jelenlétében a reakció elsőrendűvé válik és az aktiválási energia 10,0 kJ/mol-al csökken. Mindkét bomlási folyamat sebességi állandójára érvényes az Arrhenius-összefüggés a 220–300 K-es hőmérséklettartományban. Egy 250,0 K-en végzett mérés szerint 1,00 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú A anyagból kiindulva katalizátor mellőzésével az A anyag kezdeti koncentrációja 10,0 perc alatt csökken a felére, és a preexponenciális tényező értéke ekkor 3,6489·10<sup>6</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Ugyanezen a hőmérsékleten - 10 perc alatt - katalizátor jelenlétében az anyag 90%-a bomlik el. [A]<sub>0</sub> = 1,00 mol/dm<sup>3</sup> kiindulási koncentráció esetén milyen hőmérsékletet kell alkalmaznunk ahhoz, hogy 10,0 perc alatt átalakuljon az A anyag 95%-a,

a) katalizátor nélkül?

b) katalizátorral?

(Megoldás: a) 288,2 K és b) 253,8 K)

2. A cisz-sztilbén (1,2-difenil-etilén) 250 °C-on  $k = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  sebességi állandóval jellemezhető elsőrendű reakcióban alakul át transz-sztilbéné. Ha ezen a hőfokon (állandó térfogaton) összekeverünk 3 mól 1 bar nyomású transz-sztilbént és 1 mól 1 bar nyomású cisz-sztilbént, akkor azt tapasztaljuk, hogy 2 óra múlva az 1 bar nyomású elegyben 75% transz-sztilbén található. A transz-sztilbén szintén elsőrendű reakcióban alakul át cisz-sztilbéné. Mi lesz az elegy összetétele, ha ezen a hőfokon tiszta transz-sztilbénből indulunk ki, és 20 perc múlva veszünk mintát az elegyből?

(Megoldás: 86,2% transz és 13,8% cisz)

3. Az  $A \rightarrow B \rightarrow C$  reakció vizsgálatára elvégzett kísérletekből kiderült, hogy 15 °C-on a  $B \rightarrow C$  reakció sebességi állandója háromszor nagyobb, mint az  $A \rightarrow B$  reakcióra vonatkozó sebességi állandó, illetve a B anyag koncentrációjának a maximumát 20 perccel a reakció indulása után éri el. Az irodalomból tudjuk, hogy 25 °C-on a  $B \rightarrow C$  reakció sebességi állandója 0.1345 min<sup>-1</sup>, továbbá az  $A \rightarrow B$  reakció felezési ideje 863 s. Mennyi idő múlva lesz a B anyag koncentrációja maximális, ha kezdetben csak A van jelen, és a hőmérséklet 20 °C?

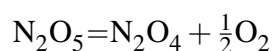
(Tegyük fel, hogy a kérdéses hőmérsékleti intervallumban érvényes az Arrhenius-összefüggés.)

(Megoldás: 921,3 s)

4. Az A anyag vizes oldatban elsőrendű párhuzamos reakciókkal bomlik B és C anyaggá. A tiszta A anyag 2 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú oldatából kiindulva 25 °C-on az A anyag mennyisége 15 perc után a felére csökken, ekkor a B koncentrációja 0,6 mol/dm<sup>3</sup>. A B anyaggá történő bomlás aktiválási energiája 47 kJ/mol, a C anyaggá történő bomlásé 65 kJ/mol. Mennyi a két sebességi állandó értéke 25 °C-on? Milyen koncentrációjú A anyag marad vissza elbomlatlanul 35 °C-on a reakció indítása után 7 perccel, ha [A]<sub>0</sub> = 2.0 M?

(Megoldás:  $k_1 = 4,62 \times 10^{-4} \text{ 1/s}$ ,  $k_2 = 3,08 \times 10^{-4} \text{ 1/s}$ ; [A] = 1,03M vagy 51,6%)

5. 55 °C-on a dinitrogén-pentoxid (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) elsőrendű reakcióban ( $k = 10,02 \cdot 10^{-2} \text{ perc}^{-1}$  sebességi állandóval) bomlik a következő sztöchiometriai egyenlet szerint:

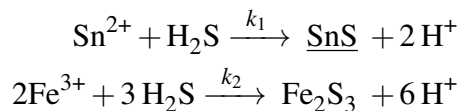


A keletkező dinitrogén-tetraoxid (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) részben nitrogén-dioxid (NO<sub>2</sub>) alakul az alábbi egyensúlyi folyamatban:  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ . Ez utóbbi folyamat egyensúlyi állandója,  $K = 1,2$ . Mekkora lesz a nyomás negyed óra elteltével, ha az állandó térfogatú reakcióedényünk kezdetben csak tiszta 10 kPa nyomású N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ot tartalmazott?

(Az ideális gázokra vonatkozó összefüggések használhatóak;  $K = \prod_j \left(\frac{p_j}{p^\circ}\right)^{\nu_j}$ , ahol  $\nu_j$  a j-edik komponens megfelelő előjellel vett sztöchiometriai együtthatója,  $p_j$  ennek parciális nyomása,  $p^\circ$  pedig 100 kPa. A  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  egyensúly pillanatszerűen beáll.)

(Megoldás:  $p_{tot} = 20,3$  kPa)

6. A kénhidrogén mind az  $\text{Sn}^{2+}$ , mind a  $\text{Fe}^{3+}$  ionokkal oldhatatlan csapadékot képez az alábbi reakcióegyenletek szerint:

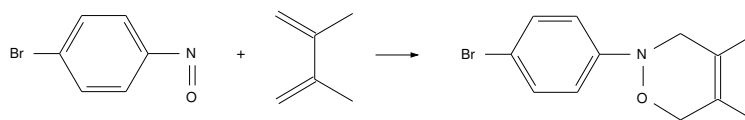


Mindkét reakció másodrendű, és a sebesség  $v = k[A][B]$  alakban írható fel. Két egymástól független kísérletben a fémionok 0,05 M koncentrációjú, 1,00 dm<sup>3</sup> térfogatú oldatához 1,00 dm<sup>3</sup> telített H<sub>2</sub>S-vizet öntöttünk, majd 10 perc után a reakciót befagyasztottuk és lemértük a képződött csapadékok tömegét: 5,7144 g SnS és 3,7619 g Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Számítsuk ki  $k_1$  és  $k_2$  értékét!

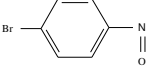

(A telített H<sub>2</sub>S-víz koncentrációja:  $c_{\text{H}_2\text{S}} = 0,1$  M.  $M(\text{SnS}) = 150,77$  g mol<sup>-1</sup>,  $M(\text{Fe}_2\text{S}_3) = 207,89$  g mol<sup>-1</sup>. Az összeöntés és a csapadékkiválás során történő térfogatváltozástól eltekintünk.)

(Megoldás:  $k_1 = 0,0628$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> és  $k_2 = 0,0336$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)

7. A *p*-bromo-nitrozo-benzol a 2,3-dimetil-1,3-butadiénnel Diels-Alder típusú reakcióban az alábbi egyenlet szerint reagál:



M. Ahmad és J. Hamer mérési eredményei [*J. Chem. Educ.* **1964**, 41(5), 249-250] szerint a fenti reakció másodrendű kinetikát követ, amennyiben a reaktánsok közel azonos koncentrációban vannak jelen. Ha azonban valamely reaktánst a másikhoz képest nagy, legalább ötvenszeres feleslegben adagoljuk, akkor a folyamat pseudo-elsőrendűként kezelhető. Ezek alapján a következő két reakcióegyenlet állítjuk össze:

		
1.	$c_0 = 0,01$ M	$c_0 = 1,00$ M
2.	$c_0 = 0,01$ M	$c_0 = 0,05$ M

Az 1. elegy esetén a felezési idő 25,0 °C-on 91,20 s. A 2. elegyre végzett kinetikai mérések szerint (szintén 25,0 °C-on) a *p*-bromo-nitrozo-benzol koncentrációja 75,0 s alatt a tizedrészére csökken. Adja meg mindkét folyamat sebességi állandóját! Mennyi idő szükséges ahhoz, hogy a *p*-bromo-nitrozo-benzol mennyisége *a*) az 1. folyamatban a harmadrészére csökkenjen és *b*) a 2. folyamatban a felére csökkenjen?

(Megoldás:  $k_1 = 7,6 \times 10^{-3}$  1/s,  $k_2 = 0,7014$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>; a)  $t_{1/3} = 144,6$  s; b)  $t_{1/2} = 21,0$  s)

8. A melatonin-nak az emberi retinában két párhuzamos lebomlási útvonala létezik; az egyik anti-oxidáns hatást fejt ki (egy B anyag segítségével), a másikon pedig a belső biológiai órát szabályozza

(szinkronizálja a külső környezethez). Tegyük fel, hogy mindkét útvonalon egy elsőrendű reakció a sebességmeghatározó lépés. 37 °C-on az antioxidáns B anyag képződésének felezési ideje 9 másodperc, az „óraállításban” résztvevő anyag (C) képződésére vonatkozó preexponenciális tényező értéke pedig  $71525,14 \text{ s}^{-1}$ . Továbbá ismert, hogy a C keletkezésére vonatkozó reakció sebességi állandója 40 °C-on 111%-a a 37 °C-on meghatározottnak.

- számítsuk ki, hogy 37° C-on mennyi idő alatt reagál el a melatonin 80%-a!
- a melatonin hány százaléka alakult át az antioxidáns útvonalon?
- maximálisan mennyi antioxidáns (B) nyerhető 1 mol melatoninból 37 °C-on?

(Megoldás: a) 1,15 s; b) 4,4%; c) 0,055 mol)

9. A *cisz*-2-butén  $\rightleftharpoons$  *transz*-2-butén reakció mindkét irányban elsőrendű. 25 °C-on az egyensúlyi állandó 0,456 és az előre irányuló reakció sebességi állandója  $5,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Mennyi ideig tart, hogy a képződő *transz*-izomer koncentrációja elérje egyensúlyi értékének felét, ha tiszta *cisz*-izomerből indulunk ki (0,12 M kiindulási koncentrációval)?

(Megoldás: 434,2 s)

10. Egy szubsztrátum enzim által katalizált átalakulásának Michaelis-állandója 25 °C-on 0,035 M. Amikor a szubsztrátum koncentrációja 0,01 M, akkor a reakció sebessége  $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ Ms}^{-1}$ . Mekkora a reakció maximális sebessége?

(Megoldás:  $5,175 \times 10^{-3} \text{ M/s}$ )

11. Az acetaldehid termikus bomlását két különböző hőmérsékleten vizsgálták. 700 K-en a másodrendű kinetikát követő folyamat sebességi állandóját  $0,011 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ -nek 1030 °C-on pedig  $0,105 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ -nek találták.

Mennyi a folyamat aktiválási energiája és preexponenciális tényezője?

(Megoldás:  $E_a = 28,367 \text{ kJ/mol}$ ,  $A = 1,4398 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )

12. Az alkohol az alkohol-dehidrogenáz enzim segítségével acetaldehiddé oxidálódik. A reakció—jó közelítéssel—a Michaelis-Menten mechanizmus szerint játszódik le. Tudjuk, hogy az enzimszubsztrát komplex acetaldehiddé történő bomlásának sebességi állandója 25 °C-on  $1,116 \text{ s}^{-1}$  és az ehhez tartozó aktiválási energia 121,0 kJ/mol.

Mennyi a folyamat Michaelis-Menten állandója 37 °C-on, ha a kiindulási enzimkoncentráció 20,0  $\mu\text{M}$ , továbbá 21,74 mM alkoholkoncentráció esetén a mért sebesség  $1,2 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$ .

(Megoldás:  $K_M = 4,987 \times 10^{-3} \text{ M}$ )

13. Egy elsőrendű reakcióban a kiindulási anyag bomlásának felezési ideje 3,0 másodperc. Tegyük fel, hogy a kiindulási koncentráció  $1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ . Mennyi idő alatt bomlik el a kiindulási mennyiség fele, illetve 2/3-a?

(Megoldás:  $t_{1/2} = 3 \text{ s}$ ,  $t_{1/3} = 4,755 \text{ s}$ )

14. Természetfotósunk—aki a legszélsőségesebb időjárási körülmények között dolgozott már— a szokások rabja, így távol tartja magát a digitális vívmányoktól. Tapasztalatból tudja, hogy Afrikában (37 °C-on) egy film előhívása—az általa mindig használt *Márkanév* előhívóval— 20 percet vesz igénybe (ekkor a *Márkanév* 95%-a használdott el - egy jó minőségű előhíváshoz ennyit kell elhasználni). Fotósunk éppen az Antarktison dolgozik és úgy érzi, hogy elkészítette élete fotóját. Azonban amikor a laborban (-3 °C-on) nekilát a fotó előhívásának észreveszi, hogy a negatív a hideg

hatására megrongálódott és csak ezt az egy előhívást tudja kivitelezni. Tovább rontja az esélyeit az a tény, hogy 3 perccel az előhívás megkezdése után hívást kap a közelben lévő megfigyelőállomásról, mely szerint hatalmas hóvihár közeledik és 20 perc múlva készen kell állnia arra, hogy felveszi egy mentőhelikopter és biztonságos helyre szállítja.

Vajon megnyugtató-e számára az a tény, hogy a filmelőhívás folyamata elsőrendű kinetikát követ és a *Márkanév*-hez kapcsolódó előhívási reakció aktiválási energiája 1,660 kJ/mol, vagy meggondolja magát és legközelebb vásárol egy digitális gépet? (Másképp: elő tudja-e hívni a filmet a rendelkezésére álló idő alatt -3 °C-on)

(Megoldás: 22 perc, elő tudja hívni)

15. Etil-acetát lúgos közegben másodrendű kinetika szerint hidrolizál, a reakció aktiválási energiája 79 kJ/mol. 25 °C-on 0,35 dm<sup>3</sup> térfogatú 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú alkoholos észter oldatot összekeverünk 0,15 dm<sup>3</sup> térfogatú 0,5 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú alkoholos NaOH oldattal. A reakció megindulása után 12 perccel az észter 30 %-a elbomlik. Számítsa ki a sebességi állandó értékét 25 °C-on! Mekkora lenne az észter koncentrációja 40 °C-on 25 perccel a reakció elindulása után?

(Megoldás:  $k^{25^\circ\text{C}} = 3,574 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ;  $[A]_{25\text{min}}^{40^\circ\text{C}} = 5,547 \times 10^{-3} \text{ M}$ )

16. A Gly-Gly-His-Gly tetrapeptid Ni<sup>2+</sup> sók jelenlétében oxidatív környezetben képes helyspecifikusan DNS-t hasítani. A reakció eredményeként kialakuló Gly-Gly-His-Gly-Ni<sup>3+</sup> komplex bomlásának rendűsége azonban függ a közeg kémhatásától; savas közegben a reakció elsőrendű, míg lúgos közegben másodrendű (*Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6726.). 25 °C-on pH=5-nél a sebességi állandó  $3,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , pH=10-nél a sebességi állandó  $2,0 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Mekkora a reakció felezési ideje savas illetve lúgos közegben?

(Tételezzük fel, hogy a kiindulási koncentráció mindkét esetben 0,1 mol/dm<sup>3</sup>)

(Megoldás: pH = 5:  $t_{1/2} = 198 \text{ s}$ ; pH = 10:  $t_{1/2} = 250 \text{ s}$ )

17. Az  $A + B \longrightarrow C$  másodrendű reakció megvalósítása érdekében összeöntünk 350 ml 3,45 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú A oldatot és 250 ml 4,14 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú B oldatot. Az összeöntés után 15 perccel azt tapasztaljuk, hogy pontosan 1,00 mol/dm<sup>3</sup> az A anyag koncentrációja. Mennyi idő múlva lesz jelen a reakcióelegyben 1,50 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációban a C komponens?

(Megoldás: 54,3 min)

18. Az Új-Guineában leírt kuru betegség—amely feltételezhetően kannibalizmus folytán alakult ki—egy a prion fehérjékhez köthető megbetegedés, amely rokon a szarvasmarhában, egérben és más fajokban is előforduló szivacsos agyvelőbetegséggel. A betegség folyamán a fehérje egészséges alfa konformációja átalakul béta redőzött szerkezetté amelyek lerakódása súlyosan károsítja a központi idegrendszert. Az egér szövetekben megfigyelt alfa  $\longrightarrow$  béta átalakulás aktiválási energiája 37 °C-on 154,8 kJ/mol a sebességi állandó értéke pedig  $1 \times 10^{-12} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Mekkora a sebességi állandó értéke 39,5 °C-on?

(Megoldás:  $k = 1,616 \times 10^{-12} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )

19. Az A anyag másodrendű kinetika szerint bomlik.  $[A]_0 = 0,12 \text{ M}$  koncentrációjú oldatból kiindulva 20 °C-on negyedóra után 21%-os a bomlás, míg 35 °C-on 20 perc után 53%-os.

Mekkora a reakció aktiválási energiája?

(Megoldás: 57,95 kJ/mol)

20. Az Egyesült Államokban 5,2 millió ember szenved Alzheimer-kórban; a jelenlegi újszülöttek közül 10 millióban fog élete során kifejlődni a kór. A betegség közvetett és közvetlen hatásai 148 milliárd dollárt emésztenek fel évente. Magyarországon a betegek száma 150-200 ezer közé tehető. A betegség

során úgynevezett amiloid plakkok—amelyek béta-redőzött szerkezetű fehérjéből állnak ( $A\beta$ )—alakulnak ki az agyban. A kór súlyos demenciával—szellemi leépüléssel—jár. W.P. Esler és mtsai *in vitro* mérései szerint (*Biochemistry* **1996**, 35(3), 749–757) az  $A\beta$  lerakódása a már meglévő plakkokra elsőrendű kinetika szerint zajlik 2,49 s felezési idővel. Azonban a plakkok távollétében az  $A\beta$  dimerizációja másodrendű kinetika szerint zajlik, amelynek a sebességi állandója  $1,32 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Tegyük fel, hogy az  $A\beta$  koncentrációja az agy-gerincvelői folyadékban  $1,2 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$ .

- a) ha már jelen vannak a plakkok az agyban, akkor mennyi idő alatt aggregálódnak az  $A\beta$  mennyiség fele, illetve 2/3-a?
- b) ha még nincsenek jelen a plakkok, akkor mennyi idő alatt dimerizál az agy-gerincvelői folyadékban található  $A\beta$  mennyiségének fele?

(Megoldás: a)  $t_{1/2} = 2,49 \text{ s}$ ,  $t_{1/3} = 3,95 \text{ s}$ ; b)  $t_{1/2} = 10 \text{ év}$ )