Physical Chemistry 2 Exam #2 Solutions

1.

$\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_3[C_2H_5][H_2]$ -> $[C_2H_5]$항을 측정가능한 항으로 바꾸어야 한다.

반응중간물에 대해 Steady-state approximation을 적용하면,

$$\frac{d[H]}{dt} = 2k_1[Hg][H_2] - k_2[H][C_2H_4] + k_3[C_2H_5][H_2] - 2k_4[H]^2 = 0 \qquad \text{--- ①}$$

$$\frac{d[C_2H_5]}{dt} = k_2[H][C_2H_4] - k_3[C_2H_5][H_2] = 0 \qquad \text{--- ②}$$

①과 ②로부터 $2k_1[Hg][H_2] - 2k_4[H]^2 = 0$

$$\therefore [H] = \left(\frac{k_1[Hg][H_2]}{k_4}\right)^{1/2} \qquad \text{--- ③}$$

③식을 다시 ②식에 대입하여 전개하면, $[C_2H_5] = \frac{k_2[C_2H_4]}{k_3[H_2]}\left(\frac{k_1[Hg][H_2]}{k_4}\right)^{1/2}$

$$\therefore \frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_3[C_2H_5][H_2] = k_3\frac{k_2[C_2H_4]}{k_3[H_2]}\left(\frac{k_1[Hg][H_2]}{k_4}\right)^{1/2}[H_2]$$

$$\therefore \frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_2[C_2H_4]\left(\frac{k_1[Hg][H_2]}{k_4}\right)^{1/2}$$

2. 1) 반응분자 A는 다른 A분자와 충돌하여 에너지 면에서 들뜨게 된다.($A + A \xrightarrow{k_a} A^* + A$)

이 들뜬 분자는 다른 A분자와 충돌하여 진정되거나($A^* + A \xrightarrow{k_a'} A + A$)

1분자반응에 따라 혼자 붕괴되어 생성물 P를 만들 수도 있다.($A^* \xrightarrow{k_b} P$)

2) 활성화 단계의 속도상수: 1)에 의해 k_a

유효속도상수 k는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{1}{k} = \frac{k_a'}{k_a k_b} + \frac{1}{k_a p_A} \quad \left(by,\ k = \frac{k_a k_b[A]}{k_b + k_a'[A]}\right)$$

두 압력에 대해서 유효속도상수는 다음의 관계가 성립한다.

$$\frac{1}{k} - \frac{1}{k'} = \frac{1}{k_a}\left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p'}\right)$$

$$\therefore k_a = \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p'}\right)\left(\frac{1}{k} - \frac{1}{k'}\right)^{-1} = \left(\frac{1}{1.09\times10^3\,Pa} - \frac{1}{25\,Pa}\right)\left(\frac{1}{1.7\times10^{-3}\,s^{-1}} - \frac{1}{2.2\times10^{-4}\,s^{-1}}\right)^{-1}$$

$$= 9.9\times10^{-6}\,Pa^{-1}s^{-1}$$

3.

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br\bullet][H_2] + k_3[H\bullet][Br_2] - k_2'[HBr][H\bullet] \quad \text{-----(1)}$$

$$\frac{d[H\bullet]}{dt} = k_2[Br\bullet][H_2] - k_2'[HBr][H\bullet] - k_3[H\bullet][Br_2] \quad \text{-----(2)}$$

$$\frac{d[Br\bullet]}{dt} = 2k_1[Br_2] + k_3[H\bullet][Br_2] + k_2'[HBr][H\bullet] - k_2[Br\bullet][H_2] - 2k_1'[Br]^2 \quad (3)$$

Steady-state approximation을 하면

$$\frac{d[H\bullet]}{dt} = k_2[Br\bullet][H_2] - k_2'[HBr][H\bullet] - k_3[H\bullet][Br_2] = 0 \quad \text{-----(4)}$$

$$\frac{d[Br\bullet]}{dt} = 2k_1[Br_2] + k_3[H\bullet][Br_2] + k_2'[HBr][H\bullet] - k_2[Br\bullet][H_2] - 2k_1'[Br\bullet]^2$$

$$= 0 \quad \text{-----(5)}$$

(4)식과 (5)식을 더하면

$$2k_1[Br_2] - 2k_1'[Br\bullet]^2 = 0$$

$$\therefore [Br\bullet] = \left(\frac{k_1}{k_1'}\right)^{\frac{1}{2}}[Br_2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{-----(6)}$$

(6)식을 (4)식에 대입하면

$$[H\bullet] = \frac{k_2[Br\bullet][H_2]}{k_2'[HBr] + k_3[Br_2]} = \frac{k_2\left(\frac{k_1}{k_1'}\right)^{\frac{1}{2}}[Br_2]^{\frac{1}{2}}[H_2]}{(k_2'[HBr] + k_3[Br_2])} \quad \text{-----(7)}$$

(1)식에서 (4)식을 뺀 후 (7)식을 대입하면

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2k_3[H\bullet][Br_2]$$ [redacted]

4.

1)

반응 중간 생성물인 ES에 대해 Steady-state approximation을 쓰면

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_a[E][S] - k_a'[S] - k_b[ES] = 0$$

$$[ES] = \frac{k_a}{k_a' + k_b}[E][S]$$

$[E]_o = [E] + [ES]$, E의 농도에 비해 S의 농도가 월등히 크므로 $[S] = [S]_{total}$

$$[ES] = \frac{k_a([E]_0 - [ES])[S]}{k_a' + k_b}$$

정리하면

$$[ES] = \frac{k_a[E]_0[S]}{k_a' + k_b + k_a[S]}$$

$$\frac{dP}{dt} = k_b[ES] = \frac{k_a k_b [E]_0 [S]}{k_a' + k_b + k_a[S]}$$

$$\therefore \frac{dP}{dt} = \frac{k_b[E]_0[S]}{K_M + [S]} \qquad \left(K_M = \frac{k_a' + k_b}{k_a}\right)$$

2)

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_b[E]_0} + \frac{K_M}{k_b[E]_0} \times \frac{1}{[S]}$$

$\frac{1}{[S]}(M^{-1})$	20	58.8	100	200	500
$\frac{1}{v}(mm^{-3}\,min)$	0.0602	0.0806	0.0990	0.1515	0.3030

기울기: $\frac{K_M}{k_b[E]_0} = 5.06 \times 10^{-4}\,mm^{-3}\,min\,M$

절편: $\frac{1}{k_b[E]_0} = 4.99 \times 10^{-2}\,mm^{-3}\,min$

$\therefore K_M = 0.01\,M$

5.

313 nm photon 1개의 에너지를 구하면

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34}\,J\,s \times 3 \times 10^{8}\,m\,s^{-1}}{313 \times 10^{-9}\,m} = 6.35 \times 10^{-19}\,J$$

1초당 $8.52 \times 10^{-3}\,J$의 빛이 흡수되었으므로

1초당 흡수된 photon의 수 $= \frac{8.52 \times 10^{-3}\,J\,s^{-1}}{6.35 \times 10^{-19}\,J} = 1.34 \times 10^{16}\,s^{-1}$

반응시간동안 흡수된 photon의 총 수 $= 1.34 \times 10^{16}\,s^{-1} \times 400 \times 60\,s = 3.22 \times 10^{20}$

$$\therefore \Phi = \frac{number\ of\ molecules\ decomposed}{number\ of\ photons\ absorbed} = \frac{5.23 \times 10^{19}}{3.22 \times 10^{20}} = 0.16$$