REAKCIÓKINETIKA

→ Legfontosabb definíciók:

$$d\xi,\ \frac{d\xi}{dt},\qquad A + B + \ldots \Rightarrow X + Y + \ldots$$

→ koncentráció változás sebessége

$$v_B = -\frac{dc_B}{dt} = kc_A^{r_A} c_B^{r_B}$$

→ $r_A + r_B \ldots = r$: reakció rendje
→ molekularitás és rendűség kapcsolata

→ rekciókinetika feladata:

→ kémiai folyamatok időbeliségének kvantitatív leírása
→ kémiai folyamatok mechanizmusának felderítése (elemi reakciók összességének feltárása)

A szükséges lépések:

→ termékek azonosítása → analitika tárgyköre
→ koncentráció időbeli függésének vizsgálata
→ rend meghatározása
→ T függés vizsgálata ($\Delta E^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$) A vizsgálatok általában állandó hőmérsékleten: termosztálás!
→ nem termikus reakciókra pl. fotokémiai reakciókra egyéb mennyiségek (kvantum hasznosítási tényező) azonosítása.

Koncentrációváltozás mérési módszerei

a) kémiai analízissel → idővel jár
↓ ↑
mintavételezési technika → megbolygatja a rendszert → befagyasztás

b) fizikai módszerek (reakció zavarása nélkül)

→ pl. térfogatmérés
→ optikai tulajdonságok ($KMnO_4$ + oxálsav)
abszorbancia, törésmutató, optikai forgatóképesség
→ elektromos tulajdonságok (metilacetát elszappanosítása)
elektromos vezetés
→ stb. (pl. megállított áramlás módszere → gyors reakciók követése.)

Reakciósebességi állandó számítása

(reakciórend ismerete szükséges!!!) → metilacetát elszappanosítása

→ helyettesítés a megfelelő integrált. seb.-i egyenletbe
→ integrált egyenlet ábrázolása → lineárisan…

Integrált sebességi egyenletek

Bruttó rend	**Részrend**	**Sebességi egyenlet**
0	000	$-\frac{dc}{dt}=k$ $\quad kt=c_t-c_0$
1	100	$-\frac{dc}{dt}=kc$ $\quad kt=\ln\frac{c_0}{c_t}$
2	200	$-\frac{dc}{dt}=kc^2$ $\quad kt=\frac{1}{c_t}-\frac{1}{c_0}$
2	110	$-\frac{dc_A}{dt}=kc_Ac_B$ $\quad kt=\frac{1}{c_{2,0}-c_{1,0}}\cdot\ln\frac{c_{1,0}c_{2t}}{c_{2,0}c_{1t}}$

a) c_t, t mérés → integrált egyenlet → átlag
b) c_t, t mérés → egyenlet jobb oldala ábrázolva t fv.-ben
iránytangens: k

c) ha olyan mennyiséget mérünk ami arányos c-vel
$c \sim y$

pl. másodrendű reakcióra (ha a kiindulási koncentrációk azonosak):

$$kt = \frac{1}{c_t} - \frac{1}{c_0}$$

$$c_0 = a(y_0 - y_\infty) = ay_0 + b$$

$$c_t = a(y_t - y_\infty) = ay_t + b$$

$$kt = \frac{c_0 - c_t}{c_t c_0}$$

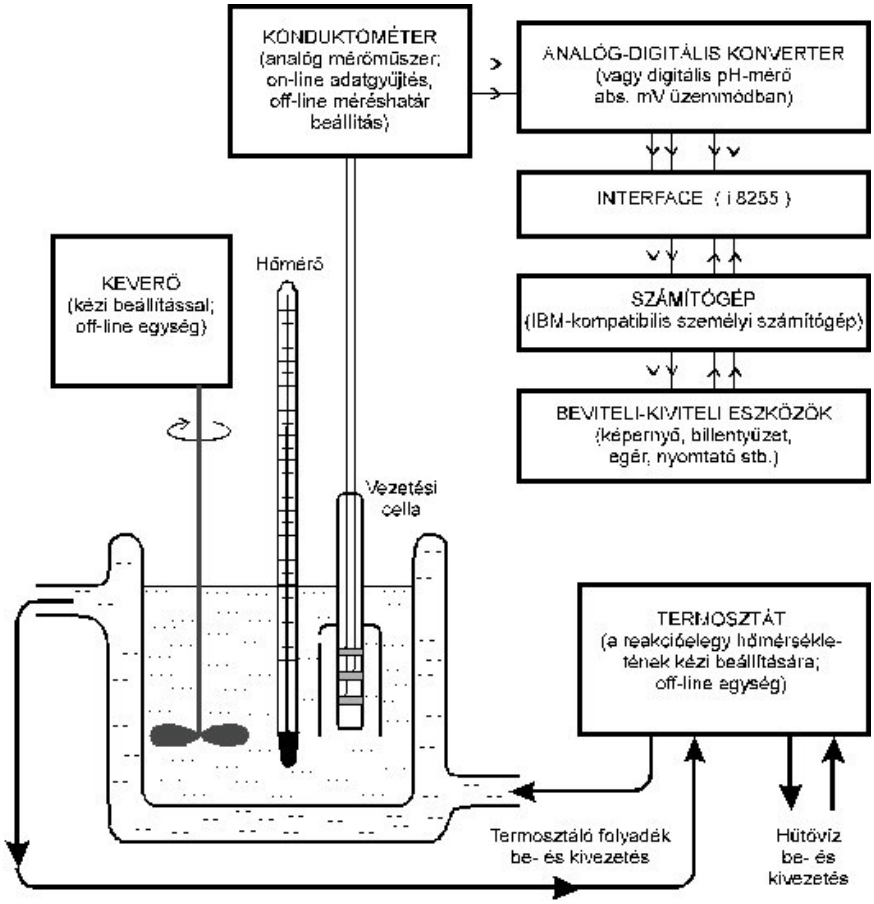
$$ktc_0 = \frac{c_0 - c_t}{c_t} = \frac{a(y_0 - y_t)}{a(y_t - y_\infty)}$$

$$k = \frac{1}{c_0 t} \cdot \frac{y_0 - y_t}{y_t - y_\infty}$$

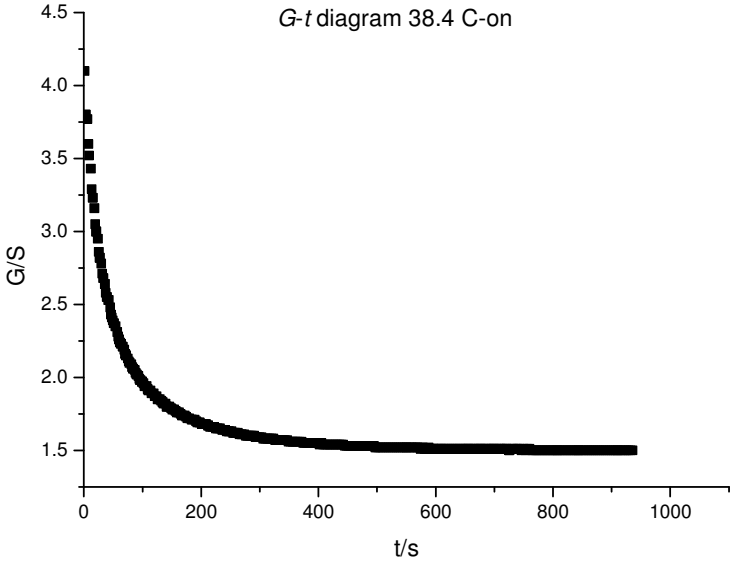
$$kc_0 t = \frac{G_0 - G_t}{G_t - G_\infty} = Z$$

Z-t fv. ábrázolása!

Reakciósebességi állandó meghatározása - metilacetát elszappanosítása

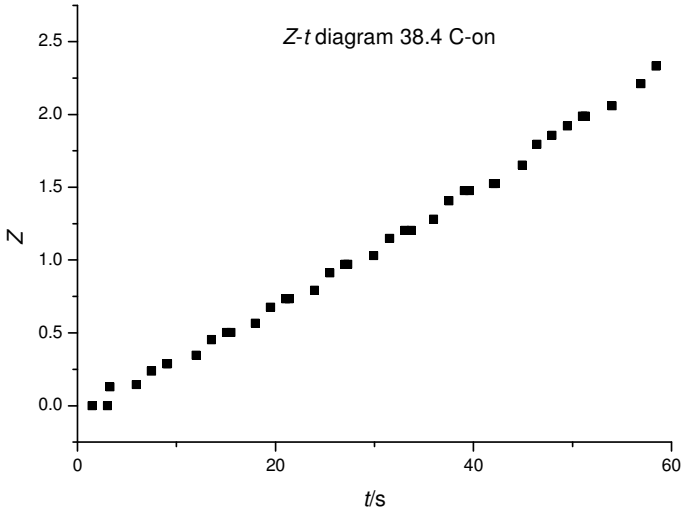


→ G_0, G_t, G_∞ meghatározása



→ 10-70 % konverzió meghatározása: példa

→ *Z-t* függvény meghatározása – egyenes illesztés



→ figyelni a mérésleírásra (pl. termosztát, befecskendezés, stb.)

Reakciórend meghatározás módszerei

$KMnO_4$-oxálsav reakció vizsgálata

a) integrált egyenletek grafikus vizsgálata

pl. 0-d rend $c_t - t$
1. rend $\ln c_t - t$
2. rend $\rightarrow \frac{1}{c_t} - t$
$\rightarrow \ln \frac{c_{2,t}}{c_{1,t}} - t$

ha egyenes, megvan a rend

b) integrált egyenlet numerikus vizsgálata → k számítása egyes rendekre → hol kapunk „állandó” k-t?

c) reakciósebesség differenciálegyenlete alapján: van’t Hoff módszer

→ van’t Hoff módszer

$$-\frac{dc_t}{dt} = kc_t^r \qquad \text{és} \qquad \lg\left(-\frac{dc}{dt}\right) = \lg k + r \lg c_t$$

érintő a $\lg(c_t)$ fv.-ében! Vázlatos ábra:

d) kezdősebesség alapján

$$v_0 = kc_1^{r_1} c_2^{r_2}$$
$$\lg v_0 = (\lg k + r_2 \lg c_2) + r_1 \lg c_1$$

pszeudo-rend módszerrel kombinálva!

e) felezési idő alapján (e módszer variánsa az amit a $KMnO_4$-os mérésnél alkalmazunk)

$$t_x = Ac_0^{1-r} \rightarrow \text{linearizálás}$$

$$\frac{t_{x1}}{t_{x2}} = \left(\frac{c_{0,1}}{c_{0,2}}\right)^{1-r} \rightarrow \text{logaritmizálás, átrendezés}$$

$\downarrow$

r kifejezhető

$\Downarrow$

általános eset: egyenes illesztés!!!

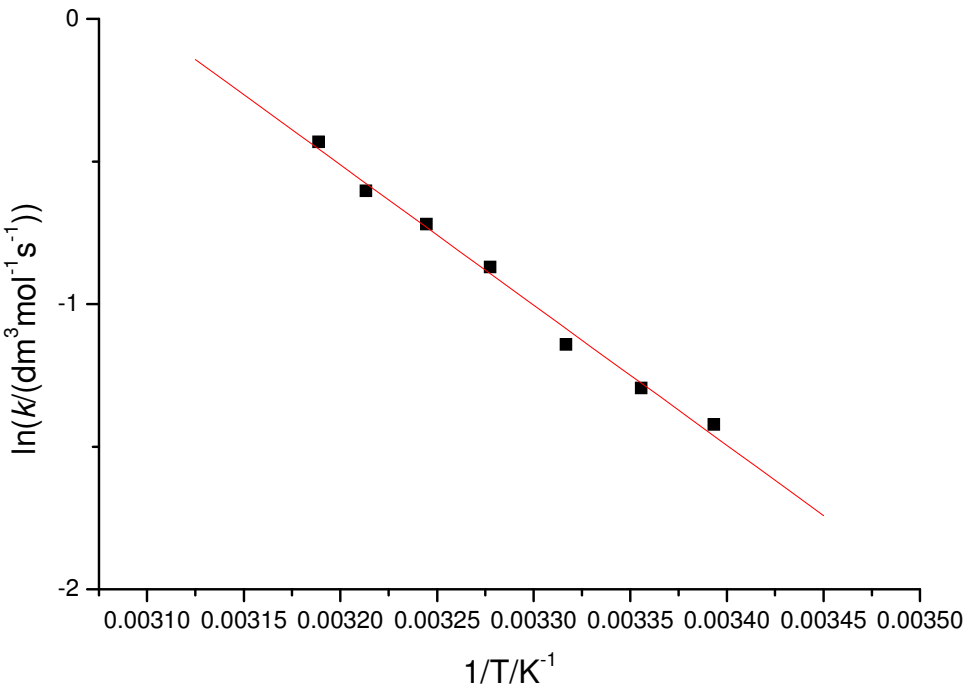
f) (sebességi egyenletek egyszerűsítése $\rightarrow$ látszólagos rend)

T függés vizsgálata

$$k = A\exp\left(-\frac{\Delta E^{\ddagger}}{RT}\right)$$ (empirikus összefüggés)

$$\rightarrow \ln k = \ln A - \frac{\Delta E^{\ddagger}}{RT}$$

$$\rightarrow \ln k = \frac{1}{T} \Rightarrow -\frac{\Delta E^{\ddagger}}{T}$$ meredekség



$\rightarrow$ feltételezés: *A* független *T*-től $\Rightarrow$ csak szűk hőmérsékleti intervallumban igaz

$\rightarrow$ Általánosabb, szélesebb tartományra:

$$k = BT^{c}\cdot\exp\left(-\frac{\Delta E^{\ddagger}}{RT}\right)$$

→ preexponenciális tényezőből → átmeneti komplex elmélet segítségével $\Delta S^{\ddagger}$ határozható meg:

$$k = \kappa \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}\right)$$

κ: transzmissziós koeff. ≈ 1
$\Delta H^{\ddagger} \approx \Delta E^{\ddagger}$ (térfogati munka elhanyagolható!)

→ k és $\frac{kT}{h}$ dimenziója megegyezik (elsőrendű reakcióknál)

magasabb rendűségnél mol, dm^3, s egységeket alkalmazunk és egy egységnyi szorzófaktorú állandót használunk a dimenzionális problémák megoldására.

$[k_B]$ = J/K

$$\left[\frac{k_B T}{h}\right] = \frac{\mathrm{J/K \cdot K}}{\mathrm{J \cdot s}} = \mathrm{s}^{-1}$$

[h] = Js