

REAKCIÓKINETIKA

ALAPFOGALMAK

Reakciókinetika célja

1. Reakciók időbeli lefutásának, időbeliségének vizsgálata: miért gyors egy reakció, és miért lassú egy másik?
2. Hogyan függ a reakciók sebessége a hőmérséklettől?
3. Reakciók mechanizmusának felderítése (elemi reakciók, köztitermékek): milyen molekuláris történések, átalakulások vezetnek a kiindulási anyagokból a termékekbe?
4. Hogyan lehet egy reakciót hatékonyan megvalósítani?

Nulladik kérdés: Hogyan jellemezzük a reakciók sebességét?

A reakciósebesség definíciója

Reakciósebesség:

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt}$$

Reakciósebesség és valamely anyag átalakulási sebessége:

$$\frac{dn_B}{dt} = \nu_B \frac{d\xi}{dt}$$

Térfogategységre vagy felületre vonatkoztatott reakciósebesség:

$$\frac{v}{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

$$\frac{v}{A} = \frac{1}{A} \frac{d\xi}{dt}$$

Koncentrációváltozás sebessége:

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{d\left(\frac{n_B}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} - \frac{n_B}{V^2} \frac{dV}{dt}$$

Hátrányai:

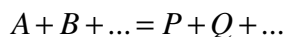
1. térfogatváltozás esetén nem alkalmazható
2. stacionárius körülmények között nem alkalmazható

Áramerősség, áramsűrűség: elektrokémia
Táblázatosan összefoglalva: RM. Jegyzet

mennyiség neve	definíciója	mértékegysége
reakciósebesség	$\frac{d\xi}{dt}$	$\frac{\text{mol}}{\text{s}}$
átalakulási sebesség	$\frac{dn_B}{dt}$	$\frac{\text{mol}}{\text{s}}$
koncentrációváltozás sebessége	$\frac{dc}{dt}$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$
térfogattal osztott reakciósebesség	$\frac{1}{V} \times \frac{d\xi}{dt}$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$
felületegységre vonatkoztatott reakciósebesség	$\frac{1}{A} \times \frac{d\xi}{dt}$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$
áramerősség	$\frac{dq}{dt}$	A
áramsűrűség	$\frac{1}{A} \times \frac{dq}{dt}$	$\frac{\text{A}}{\text{m}^2}$

Reakciósebességi egyenlet, rendűség, molekularitás

Tapasztalati összefüggés a reakciósebesség és a reakcióban részt vevő komponensek koncentrációja között. Általában a koncentrációváltozás sebességével szokás az egyenletet felírni. Például egy



reakcióra:

$$\frac{dc_P}{dt} = k \cdot f(c_A, c_B, \dots, c_P, \dots).$$

A koncentráció jelölésére felcserélhető módon használjuk a c_A és az $[A]$ jelölést is.

A legegyszerűbb (de a gyakorlatban nagyon sokszor előforduló) esetekben a reakciósebességi egyenlet szorzat formában írható fel.

$$\frac{dc_P}{dt} = k c_A^{r_A} c_B^{r_B} \dots$$

A reakciósebességi egyenlet hatványkitevőinek összegét a reakció rendjének, az egyes kitevőket részrendeknek nevezzük.

$$r = r_A + r_B + \dots$$

Az arányossági tényező, k , a reakciósebességi együttható.

A reakciórend nem azonos a sztöchiometriai számokkal, s nem azonos a molekularitással sem. Nem feltétlenül egész szám.

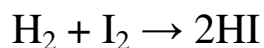
Sztöchiometriai szám: egy reakcióegyenletben a résztvevő komponensek részvételi arányára jellemző együttható. Kinetikailag nem informatív. A sztöchiometriai egyenleteket egyenlőségjellel írjuk fel, a kinetikai egyenleteket nyíllal jelöljük.

Figyelem!

Különbséget kell tenni a több lépésben lejátszódó reakciók és az egy lépésben lejátszódó ún. elemi reakciók között.

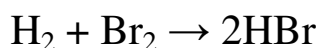
Az elemi reakcióban a kiindulási anyagok oldalán álló molekulák számát nevezzük az elemi reakció molekularitásának. (később pontosítunk!)
Egy molekula bomlása egy elemi reakcióban unimolekulás reakció.
Két molekula ütközése egy elemi reakcióban bimolekulás elemi reakció.

Példa másodrendű reakcióra:



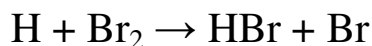
$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

Példa egy bonyolultabb reakcióra:



$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}$$

- törtrendű reakció
- összetett reakció, több elemi lépésből áll
- egy tipikus bimolekulás elemi reakció:



FORMÁLIS REAKCIÓKINETIKA: AZ INTEGRÁLIS REAKCIÓSEBESSÉGI EGYENLETEK

A reakciósebességi egyenletek differenciálegyenletek. A kinetikában a differenciálegyenletek megoldása mindennapos feladat. Az egyszerűbb differenciálegyenletek megoldhatók analitikusan (zárt formában), más típusai csak numerikus módszerekkel. (Még jó, hogy néhány okos ember feltalálta a számítógépet!)

Példák következnek analitikusan megoldható differenciálegyenletekre!
Mi is lesz az integrálás eredménye?

Nulladrendű reakciók

A reakciósebesség nem függ a kiindulási anyagok koncentrációjától. A koncentrációval kifejezett reakciósebességet írjuk fel valamely reaktánsra:

$$-\frac{dc}{dt} = k$$

Az integrálást a változók szeparálása után hajtjuk végre:

$$-dc = kdt$$

$$-\int_{c(t_0)}^{c(t_1)} dc = k \int_{t_0}^{t_1} dt$$

Az integrálás eredménye:

$$c_1 - c_0 = -k(t_1 - t_0).$$

Ha t_0 időpillanatot az időskála nulla értékének tekintjük, $c(t_1)$ -t c_t -vel, $c(t_0)$ -t c_0 -val jelöljük:

$$c_t = c_0 - kt$$

A sebességi együttható dimenziója: koncentráció·idő⁻¹.

Elsőrendű reakciók

A reakciósebesség egyenesen arányos valamely reaktáns koncentrációjával:

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

Az előbb megismert eljárással a kiindulási anyagra (A→P reakcióra):

$$dc_A = -kc_A dt$$

$$\frac{1}{c_A} dc_A = -k dt$$

$$\int_{c_{A,0}}^{c_{A,t}} \frac{dc_A}{c_A} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln c_{A,t} - \ln c_{A,0} = -kt$$

$$\ln \frac{c_{A,t}}{c_{A,0}} = -kt$$

$$c_{A,t} = c_{A,0} \exp(-kt)$$

A reakcióban képződött termékre (P):

$$c_{P,t} = c_{P,0} + (c_{A,0} - c_{A,t} \exp(-kt)) = c_{P,0} + c_{A,0} (1 - \exp(-kt))$$

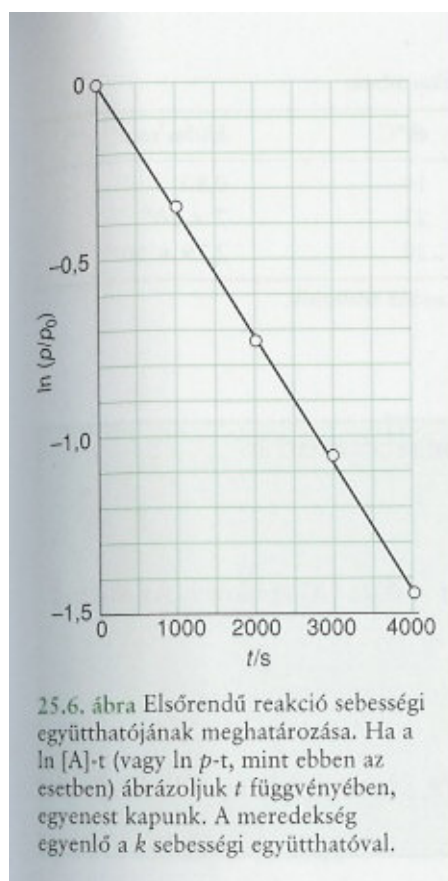
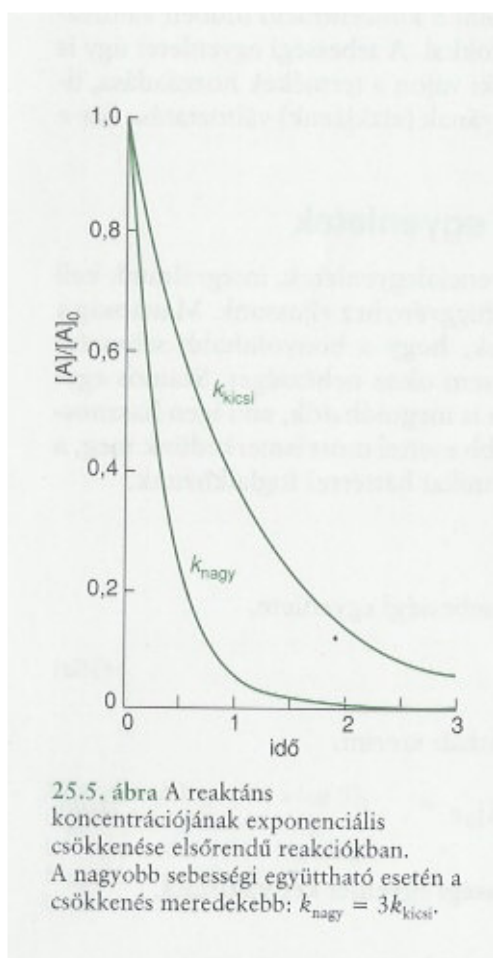
A reaktáns koncentráció-idő profilja

$$c_{A,t} = c_{A,0} \exp(-kt)$$

és az összefüggés linearizált formája:

$$\ln c_{A,t} = \ln c_{A,0} - kt$$

ÁBRA: Atkins 25.5, 25.6



Másodrendű reakciók

A reakciósebesség egyenesen arányos két reaktáns koncentrációjával:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B$$

Két eset lehetséges.

1. A és B kiindulási koncentrációja azonos. Jelöljük ezt $c_{A,0}$ -val az $A+B \rightarrow P$ reakcióra.

Az előbb megismert eljárással a kiindulási anyagra:

$$dc_A = -kc_A c_B dt$$

$$\frac{1}{c_A^2} dc_A = -k dt$$

$$\int_{c_{A,0}}^{c_{A,t}} \frac{dc_A}{c_A^2} = -k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{c_{A,t}} - \frac{1}{c_{A,0}} = kt$$

$$c_{A,t} = \frac{1}{kt + \frac{1}{c_{A,0}}} = \frac{c_{A,0}}{kct_{A,0} + 1}$$

A reakcióban képződött termékre (P):

$$c_{P,t} = c_{P,0} + \left(c_{A,0} - \frac{c_{A,0}}{kct_{A,0} + 1} \right) = c_{P,0} + c_{A,0} \left(1 - \frac{1}{kct_{A,0} + 1} \right) = c_{P,0} + \frac{kct_{A,0}^2}{kct_{A,0} + 1}$$

A reaktáns koncentráció-idő profilja

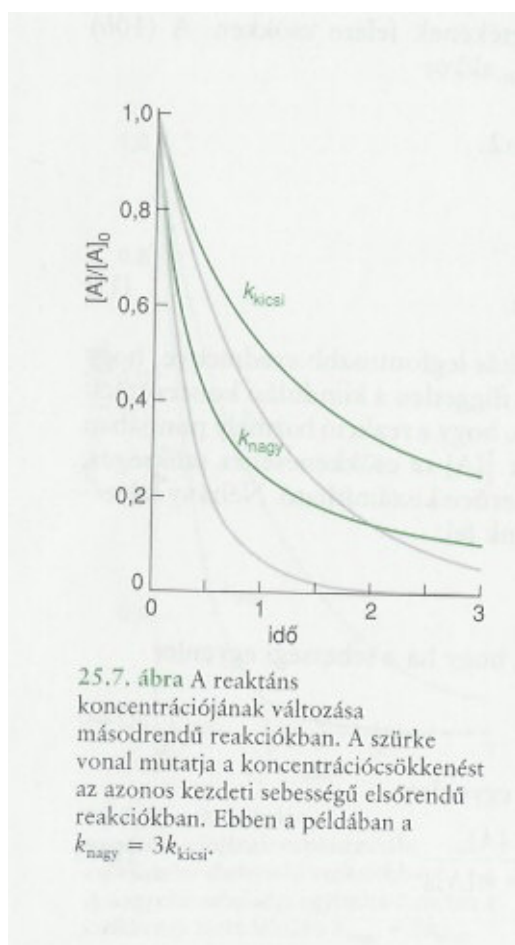
$$c_{A,t} = \frac{1}{kt + \frac{1}{c_{A,0}}} = \frac{c_{A,0}}{k t c_{A,0} + 1}$$

és az összefüggés linearizált formája:

$$\frac{1}{c_{A,t}} = kt + \frac{1}{c_{A,0}}$$

Az elsőrendű reakciókban a kiindulási anyagok koncentrációja az időben gyorsabban csökken a másodrendű reakciók csökkenésénél.

ÁBRA: Atkins 25.7.



2. A és B kiindulási koncentrációja nem azonos. Jelöljük ezt $c_{A,0}$ -val és $c_{B,0}$ -val az $A+B \rightarrow P$ reakcióra.

Alakítsuk át az egyenletet úgy, hogy az csak egy változót tartalmazzon. Legyen ez a változó a kiindulási anyagok elbomlott koncentrációja. Jele x . Azaz

$$c_A = c_{A,0} - x$$

Így a

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B$$

egyenlet formája a következő lesz:

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{A,0} - x)(c_{B,0} - x).$$

A változók szeparálása után:

$$\frac{dx}{(c_{A,0} - x)(c_{B,0} - x)} = k dt.$$

Az integrálás egyszerűsítésére a bal oldali hányadost két tört összegévé alakítjuk a „parciális törtekre bontás” műveletének segítségével.

$$\frac{1}{(c_{A,0} - x)(c_{B,0} - x)} = \frac{A}{c_{A,0} - x} + \frac{B}{c_{B,0} - x}.$$

Közös nevezőre hozás után azt találjuk, hogy

$$A = \frac{1}{(c_{B,0} - c_{A,0})} \quad \text{és} \quad B = \frac{-1}{(c_{B,0} - c_{A,0})}.$$

A differenciálegyenlet tehát átalakul:

$$\frac{1}{(c_{B,0} - c_{A,0})(c_{A,0} - x)} dx - \frac{1}{(c_{B,0} - c_{A,0})(c_{B,0} - x)} dx = k dt.$$

Az egyenletet integrálva kapjuk a következő egyenleteket:

$$\int_0^x \frac{1}{(c_{B,0} - c_{A,0})(c_{A,0} - x)} dx - \int_0^x \frac{1}{(c_{B,0} - c_{A,0})(c_{B,0} - x)} dx = \int_0^t k dt .$$

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{(c_{B,0} - c_{A,0})} \ln(c_{A,0} - x) + \frac{1}{(c_{B,0} - c_{A,0})} \ln(c_{A,0}) + \\ & + \frac{1}{(c_{B,0} - c_{A,0})} \ln(c_{B,0} - x) - \frac{1}{(c_{B,0} - c_{A,0})} \ln(c_{B,0}) = kt \end{aligned}$$

A végeredmény tehát:

$$\frac{1}{(c_{B,0} - c_{A,0})} \ln \frac{(c_{B,0} - x)c_{A,0}}{(c_{A,0} - x)c_{B,0}} = kt ,$$

$$\frac{1}{(c_{B,0} - c_{A,0})} \ln \frac{c_{B,t}c_{A,0}}{c_{A,t}c_{B,0}} = kt .$$

Általános r -ed rendű reakciók

A reakciósebesség egyenesen arányos valamely reaktáns(ok) koncentrációjának r -edik hatványával:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^r.$$

Természetesen ez a kezelés magába foglalja azt az esetet is, amikor r db kiindulási anyag reagál, s mind azonos kiindulási koncentrációban van jelen.

Az előbb megismert eljárással a kiindulási anyagra ($A \rightarrow P$ reakcióra):

$$dc = -kc^r dt$$

$$\frac{1}{c^r} dc = -k dt$$

$$\int_{c_0}^{c_t} \frac{dc}{c^r} = -k \int_0^t dt$$

$$\int_{c_0}^{c_t} c^{-r} dc = -k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{-r+1} c_t^{-r+1} - \frac{1}{-r+1} c_0^{-r+1} = -kt$$

$$\frac{1}{(1-r)} \left(\frac{1}{c_0^{r-1}} - \frac{1}{c_t^{r-1}} \right) = kt$$

A koncentráció időfüggése:

$$c_t = \sqrt[1-r]{kt(r-1) + c_0^{1-r}}$$

Felezési idő

A felezési idő valamely kiindulási anyag koncentrációja felére csökkenéséhez szükséges idő.

Elsőrendű reakciók:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Másodrendű reakciók (A és B kiindulási koncentrációja azonos):

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_{A,0}}$$

Általános r -ed rendű reakciók (a kiindulási koncentrációk azonosak):

$$t_{1/2} = \frac{2^{r-1} - 1}{(r-1)kc_{A,0}^{r-1}}$$

A reakció sebességi együttható mértékegysége

Elsőrendű reakcióra: s^{-1}

Másodrendű reakcióra: $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

A REAKCIÓKINETIKA KÍSÉRLETI MÓDSZEREI

Kémiai reakciók gyakorlati kivitelezésének fontos tényezői:

1. Reaktánsok összekeverése, reakció indítása (időskála)
2. Koncentráció mérése az idő függvényében
3. Hőmérséklet szabályozása

Módszerei:

„Lassú” reakciókhoz

1. Klasszikus módszerek

„Gyors” reakciókhoz

2. Gyorsáramlásos módszerek
3. Folyamatos és megállított áramlás módszere
4. Villanófény fotolízis
5. Lökéshullámcsövek
6. Relaxációs módszerek

Klasszikus módszerek

Legfontosabb kérdés a koncentráció időfüggésének felderítése

Kémiai módszerek:

- mintavételezéssel
- kémiai analízissel
- befagyasztással történnek.

Fizikai módszerek:

- a rendszerbe történő beavatkozás nélkül történik,
- a mérendő fizikai mennyiségek egyértelmű kapcsolatba hozhatók a koncentrációval.

Módszerei:

- mechanikai tulajdonságok
 - térfogat
 - nyomás
- elektromos tulajdonságok
 - elektromos vezetőképesség

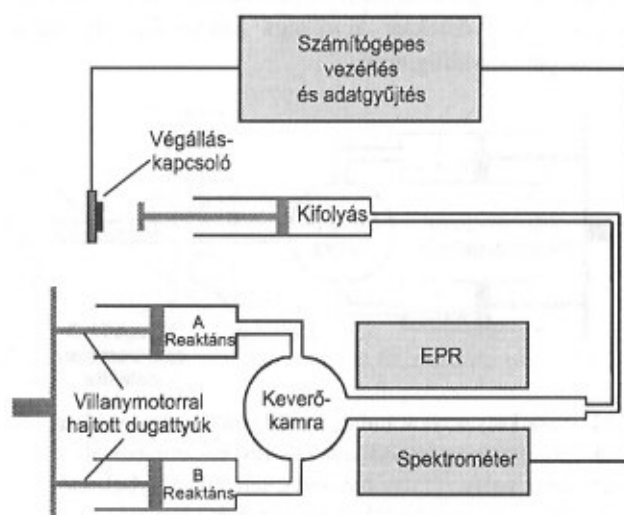
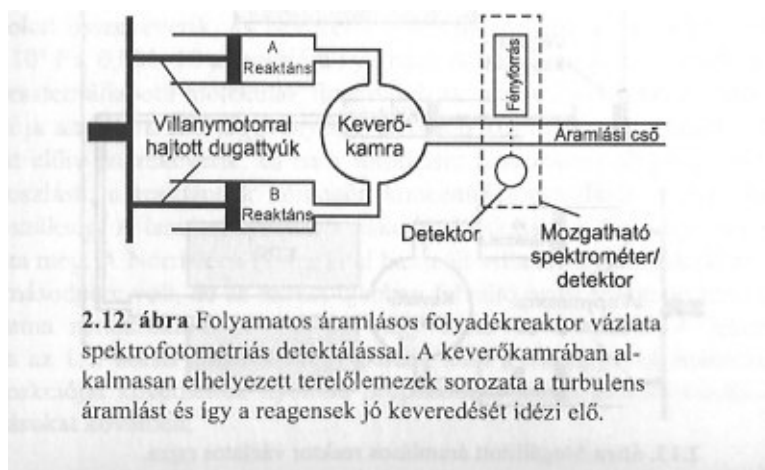
- elektromotoros erő
- optikai tulajdonságok
 - törésmutató
 - optikai forgatóképesség
 - fényelnyelés (abszorbancia) mérése.

Gyors reakciók vizsgálati módszerei

A reakció indítása és a koncentráció-változás detektálása is súlyos probléma.

Példa: folyamatos és megállított áramlásos folyadékreaktorok

ÁBRA: Pilling-Seakins 2.12, 2.13

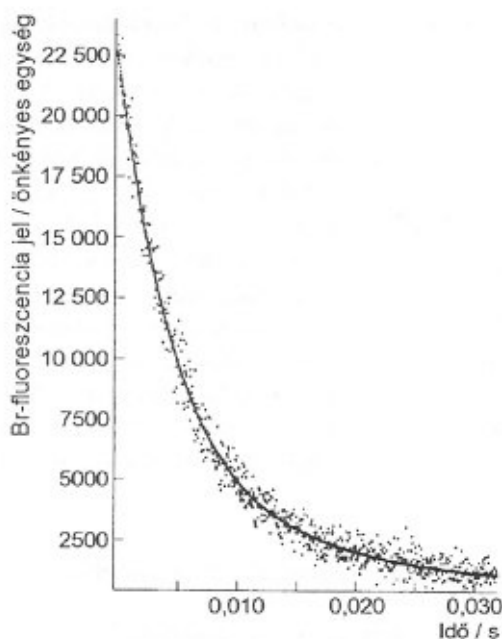


2.13. ábra Megállított áramlásos reaktor vázlatos rajza.

Másik példa: Mind a reakciók indításában, mind a detektálásban ma már kulcsfontosságú a lézerek alkalmazása.

A villanófény fotolízis módszerében a reakció indítása és a termékek detektálása is történhet lézerekkel. Megfelelő nagy intenzitású fényimpulzus váltja ki a reakciót, majd a reakció elindításától eltelt idő függvényében egy detektáló lézerimpulzus villanásával, s az impulzus által kiváltott abszorbancia, vagy fluoreszcencia jelenségével detektáljuk a reakció előre haladását.

Példa: Pilling-Seakins 2.17.



2.17. **ábra** Brómatomok jellegzetes rezonancia-fluoreszcencia-lecsengési görbéje, szilánfelesleg jelenlétében. A gyors fordított irányú reakció ($\text{HBr} + \text{SiH}_3$) miatt a lecsengés nem egyszerű exponenciális folyamat. A lecsengési görbe vizsgálatával mind az oda-, mind a visszafelé irányuló reakció sebességi együtthatója meghatározható (1.7. alfejezet), amiből kiszámítható a $\Delta H_f(\text{SiH}_3)$.

Lézer: nagy intenzitású, koherens fény.

(Laser: light amplification by stimulated emission of radiation).

A mérési eredmények értékelése, a reakciósebességi egyenlet felállítása

Két meghatározandó mennyiség:

- reakciósebességi együttható meghatározása
- reakciórend meghatározása

Általában a két tényező meghatározása párhuzamosan történik.

A. k meghatározása az integrális sebességi egyenletek segítségével

- numerikus helyettesítés, átlagolás
- integrált egyenlet ábrázolása

B. a reakciórend meghatározása

- integrált sebességi egyenletek módszere
 - k számolása, állandó?
 - grafikus ábrázolás, egyenes?
- Felezési idők módszere:
 - a felezési idő fenn kapott összefüggéséből kiindulva

$$t_{1/2} = \frac{2^{r-1} - 1}{(r-1)kc_{A,0}^{r-1}}$$

majd linearizálva:

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{r-1} - 1}{(r-1)k} - (r-1) \ln c_{A,0}.$$

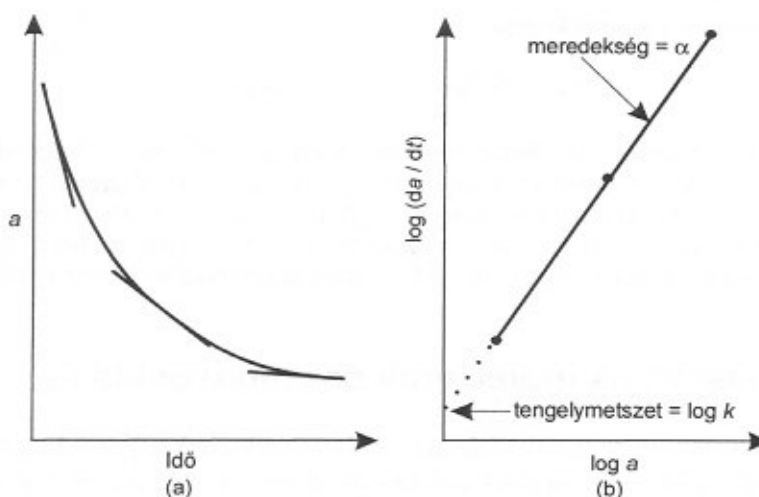
Különböző kiindulási koncentrációk mellett mérve a felezési időt, a kiindulási koncentráció logaritmusának függvényében ábrázolva a felezési idő logaritmusát egyenest kapunk! Az egyenes meredeksége $(r-1)$.

- van't Hoff módszer

○ a reakciósebességi egyenlet logaritmálásával:

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

ÁBRA: Pilling-Seakins 1.8.



1.8. ábra (a) A reakciósebességet megbecsülhetjük a koncentráció–idő görbéhez húzott érintők meredekségével. (b) A reakciósebességek a hozzájuk tartozó $\log a$ függvényében egy egyenes mentén helyezkednek el, melynek meredeksége α . Figyeljük meg, hogy az y tengely metszete megfelel $\log k$ értékének (E 18).

A kapott egyenes ábrázolása után a reakciórendet az egyenes meredeksége adja, míg a reakciósebességi együtthatót a tengelymetszetből kaphatjuk.

Részrend meghatározásra alkalmas módszerek

- Kezdeti sebesség módszere
- Pszeudozérusrend-módszer

A reakciósebesség hőmérsékletfüggése

A reakciósebesség hőmérsékletfüggése a reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggésén keresztül érvényesül.

Nagyon fontos hatás! Kísérletekben figyelembe KELL venni!

A reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggést az Arrhenius-egyenlet írja le. Empírikus formában:

$$\ln k = A - \frac{B}{T}.$$

Pontosabb alakja:

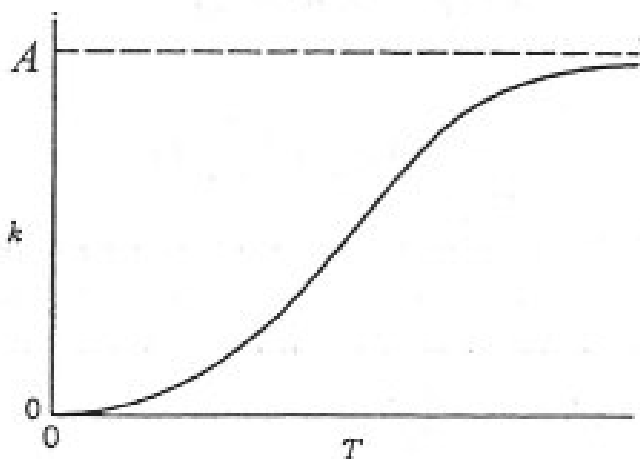
$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT}\right)$$

A: preexponenciális tényező

ΔE^\ddagger : aktiválási energia

A görbe alakja:

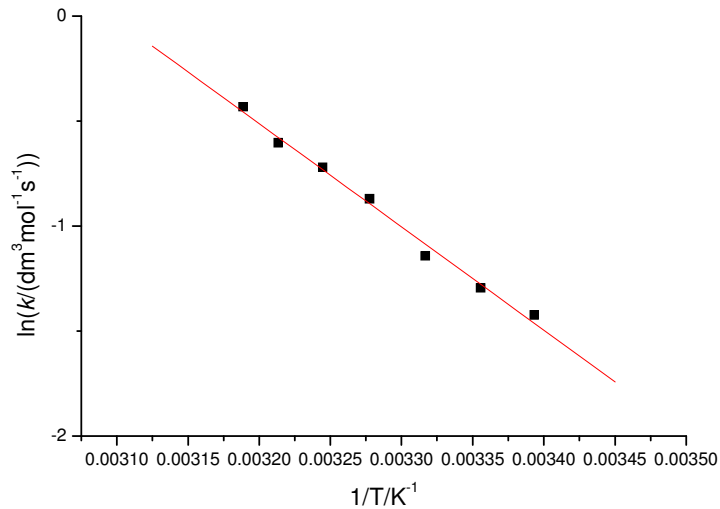
ÁBRA: RM. 8.11.



Linearizálva (lásd az empírikus alakot!):

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

Példa: másodrendű reakció sebességének hőmérsékletfüggése (kémia tanárszakos laboratóriumi gyakorlat)

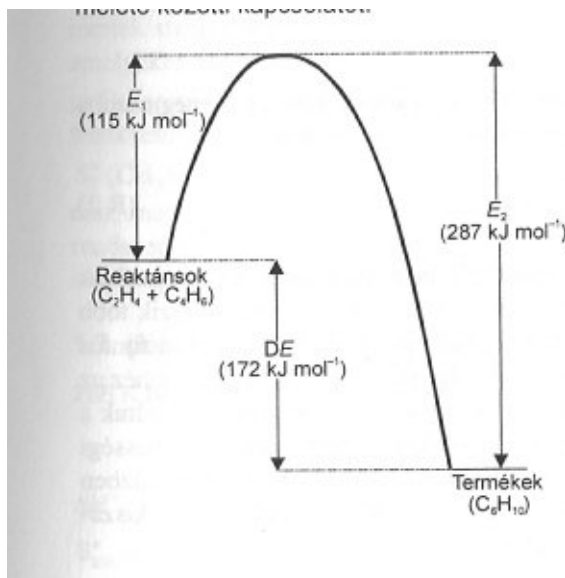


Vigyázat:

1. Az Arrhenius-összefüggés csak termikus aktiválású folyamatokra áll fenn. (Később látunk még másfajta hőmérsékletfüggést is!)
2. Az Arrhenius-összefüggés csak szűk hőmérséklet-intervallumban áll fenn.

Hőmérsékletfüggés bevezető értelmezése

ÁBRA: Pilling-Seakins 1.10.



1.10. ábra Az etén és a butadién reakcióprofilja, amelyen feltüntettük az oda- és visszafelé irányuló reakció aktiválási energiáját és a reakcióhő kapcsolatát.

Aktiválási energia: az a minimális energia, mellyel a reaktánsoknak rendelkezniük kell ahhoz, hogy a reakció végbe menjen.