

Reakciókinetika

Fizikai kémia előadások biológusoknak 8.



Turányi Tamás
ELTE Kémiai Intézet

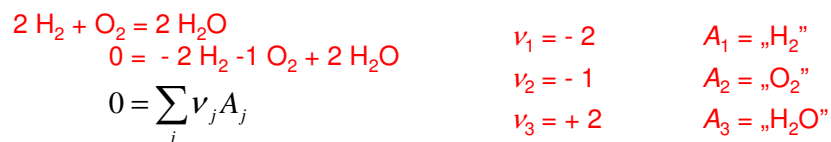
A reakciókinetika tárgya

Hogyan változnak a koncentrációk egy reaktív elegyben és miért?

Milyen részlépésekből áll egy reakció? (Mi a kémiai reakciók mechanizmusa?)

Kémiai változások leírása sztöchiometriai (bruttó) egyenlettel:

- megmutatja a reaktánsok és termékek arányát
- általában így nem játszódik le fizikailag



ν_j sztöchiometriai együttható:
(reaktánsra negatív, termékekre pozitív elemek)

Az anyagfajták sorrendje tetszőleges;

A sztöchiometriai együtthatók szorzótényező erejéig határozatlanok

Reakciósebesség

konzentrációváltozási sebesség: $\frac{d[A_j]}{dt}$

reakciósebesség: $r = \frac{1}{\nu_j} \frac{d[A_j]}{dt}$

r független a j indextől,
azaz bármelyik anyagfajta koncentrációváltozásával mérjük is,
mindig ugyanazt az értéket kapjuk.

$[A_j]$ az A_j moláris koncentrációja [mól dm^{-3}]

kis koncentrációtartományban mindig igaz: $r = k \prod_j [A_j]^{\alpha_j}$,

k reakciósebességi együttható
 α_j reakciórend a j -edik anyagfajta
 $\alpha = \sum_j \alpha_j$ bruttó reakciórend

Sebességi együttható

sebességi egyenlet:

a reakciósebesség koncentrációfüggését leíró egyenlet
gyakran felírható az alábbi alakban:

$$r = k \prod_j [A_j]^{\alpha_j},$$

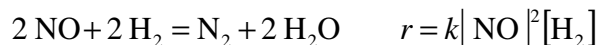
k sebességi együttható

a hőmérséklet és a nyomás függvénye (is lehet),
de nem függ a koncentrációktól.

Az α_j kitevő a reakció A_j anyagfajta vonatkozó részrendje,
a kitevők összege pedig a reakció bruttó rendje.

α_j rend általában nem egyenlő a sztöchiometriai együtthatóval !!!

Például a



a reakció NO-ra és H₂-re vonatkozó részrendje rendre **2** és **1**,
a reakció bruttó rendje pedig **3**

Összetett reakciómechanizmusok

Szinte mindig sok reakciólépés játszódik le egyszerre:

$$\sum_j \nu_{ij}^B A_j = \sum_j \nu_{ij}^J A_j$$

A reakciólépések

lehetnek elemi reakciók, amik fizikailag így játszódnak le, de lehetnek több elemi reakció összevonásából kapott reakciólépések

ν_{ij}^B bal oldali sztöchiometriai együtthatók (pozitív)

ν_{ij}^J jobb oldali sztöchiometriai együtthatók (pozitív)

$\nu_{ij} = \nu_{ij}^J - \nu_{ij}^B$ sztöchiometriai együtthatók (az eddig is használt; negatív reaktánsokra, pozitív termékekre)

Kinetikai differenciálegyenlet-rendszer

tömeghatás törvénye (Guldberg és Waage, 1865):

$$r_i = k_i \prod_j [A_j]^{\nu_{ij}^B},$$

k_i i -edik reakciólépés reakciósebességi együtthatója

r_i i -edik reakciólépés sebessége

Kinetikai differenciálegyenlet-rendszer:

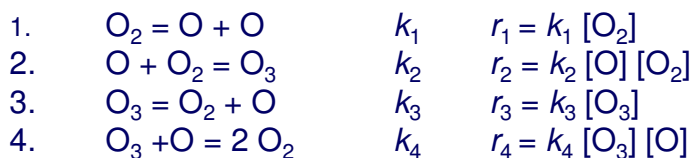
$$\frac{dY_j}{dt} = \sum_i \nu_{ij} r_i; \quad j = 1, 2, \dots, n$$

Egyes esetekben megadják az egyes r_i reakciólépés-sebességek koncentrációfüggését.

Általában csak a kémiai egyenleteket adják meg és kijelentik, hogy „teljesül a tömeghatás törvénye” vagy „tömeghatás-kinetikát követ”. Ebben az esetben a fenti képlettel számítjuk r_i -t.

Kinetikai differenciálegyenlet-rendszer: egy példa

Chapman mechanizmus: ózombomlás a sztratoszférában



A kinetikai differenciálegyenlet-rendszer:

| | |
|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| $\frac{d[O_2]}{dt} = -1r_1 - 1r_2 + 1r_3 + 2r_4$ | $\frac{d[O_2]}{dt} = -1k_1[O_2] - 1k_2[O][O_2] + 1k_3[O_3] + 2k_4[O_3][O]$ |
| $\frac{d[O]}{dt} = +2r_1 - 1r_2 + 1r_3 - 1r_4$ | $\frac{d[O]}{dt} = +2k_1[O_2] - 1k_2[O][O_2] + 1k_3[O_3] - 1k_4[O_3][O]$ |
| $\frac{d[O_3]}{dt} = +1r_2 - 1r_3 - 1r_4$ | $\frac{d[O_3]}{dt} = +1k_2[O][O_2] - 1k_3[O_3] - 1k_4[O_3][O]$ |

Kinetikai differenciálegyenletrendszer

Tételezzük fel, hogy ismerjük

- a reakciólépések kémiai egyenlet
- a reakciólépés sebességének képletét

A komponensek koncentrációinak időbeli változását a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer felírásával és megoldásával adhatjuk meg.

1) Analitikus megoldás:

Csak néhány, nagyon egyszerű esetben. Majdnem az összes alapesetet fogjuk tanulni.

2) Numerikus megoldás:

Több tucat program letölthető a Webről, ami képes arra, hogy a kémiai egyenletek alapján felírja a differenciálegyenletrendszert numerikus megoldást készít, kiírja és kirajzolja az eredményeket.

Elsőrendű bomlás



$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

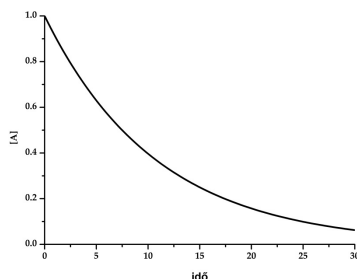
$$[A](0) = [A]_0$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (*)$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Koncentráció változása
elsőrendű bomlás során:



Hasonló a csökkenése a
radioaktívan bomló anyag tömegének.

Koncentráció – idő görbe: „exponenciális lecsengés”

Linearizált ábrázolás: $\ln ([A]/[A]_0)$ az idő (t) függvényében
- k meredekségű, 0 tengelymetszetű egyenes

Elsőrendű bomlásban résztvevő anyag felezési ideje

Semmilyen más reakció nem zajlik le, mint egyetlen elsőrendű reakció: $A \rightarrow P$

Milyen ütemben csökken A koncentrációja?

Mennyi idő múlva lesz fele a koncentráció?

Elsőrendű reakció reaktánsának $t_{1/2}$ felezési idejét megkapjuk,

ha a linearizált egyenletbe a koncentráció helyére $[A]_0/2$ -t,

az idő helyére $t_{1/2}$ -et helyettesítünk:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -k t_{1/2}$$

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

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

Elsőrendű reakció reaktánsának felezési ideje

- független a kezdeti koncentrációtól
- nem változik időben

Másodrendű bomlás



$$\frac{d[A]}{dt} = -2k[A]^2 = -k[A]^2$$

$$[A](0) = [A]_0;$$

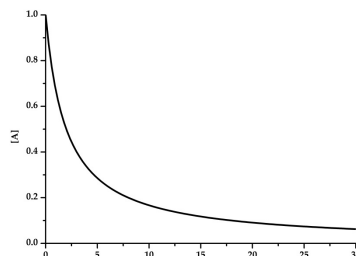
$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k \int_0^t dt$$

$$-\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}\right) = -kt$$

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (*) \quad \Leftarrow \text{linearizált alak}$$

$$[A] + [P] = [A]_0 + [P]_0.$$

Koncentráció változása másodrendű bomlás során.



Koncentráció – idő görbe:
lecsengés, hasonlít az exponenciálishoz

Linearizált ábrázolás: $1/[A]$ az idő (t) függvényében
 k meredekségű, $1/[A]_0$ tengelymetszetű egyenes

Másodrendű bomlásban résztvevő anyag felezési ideje

Semmilyen más reakció nem zajlik le, mint egyetlen másodrendű reakció:
Milyen ütemben csökken A koncentrációja?
Mennyi idő múlva lesz fele a koncentráció?

Másodrendű reakció reaktánsának $t_{1/2}$ felezési idejét megkapjuk,
ha a linearizált egyenletbe a koncentráció helyére $[A]_0/2$ -t,
az idő helyére $t_{1/2}$ -et helyettesítünk:

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} = kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{2}{[A]_0} = kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

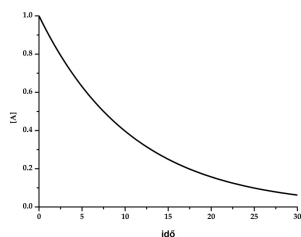
Másodrendű reakció reaktánsának felezési ideje

- függ a kezdeti koncentrációtól
- változik időben

Nemlineáris és lineáris megoldásfüggvények

elsőrendű bomlás

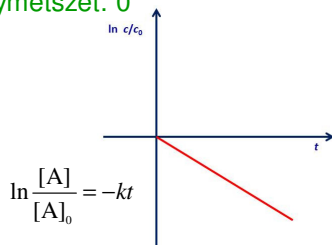
nemlineáris alak: $c - t$ görbe



lineáris alak: $\ln c/c_0$ vs. t görbe

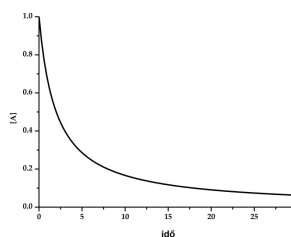
meredekség: $-k$

tengelymetszet: 0



másodrendű bomlás

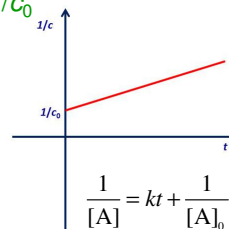
nemlineáris alak: $c - t$ görbe



lineáris alak: $1/c$ vs. t görbe

meredekség: $+k$

tengelymetszet: $1/c_0$



Sebességi együttható mértékegysége

legyen a koncentráció egysége
az idő egysége

M (mol dm⁻³),
s (másodperc)

$$d c / d t = k c^n \quad (n = 1, 2, 3)$$

$$M s^{-1} = ? \times M \text{ vagy } M^2 \text{ vagy } M^3$$

elsőrendű reakció

k mértékegysége:

s⁻¹

másodrendű reakció

k mértékegysége:

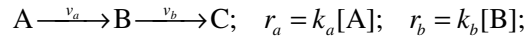
M⁻¹ s⁻¹

harmadrendű reakció

k mértékegysége:

M⁻² s⁻¹

Sorozatos reakciók



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A]; \quad \frac{d[B]}{dt} = k_a[A] - k_b[B]; \quad \frac{d[C]}{dt} = k_b[B];$$

$$[A](0) = [A]_0; [B](0) = [B]_0; [C](0) = [C]_0.$$

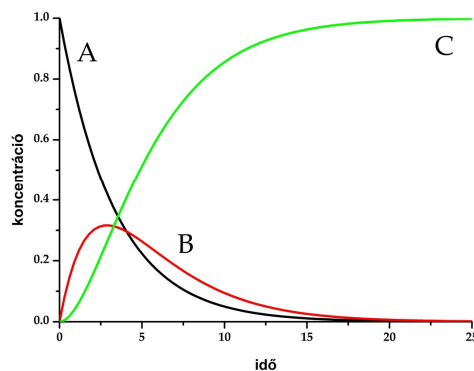
$$\frac{d[B]}{dt} + k_b[B] = k_a[A]_0 e^{-k_a t}; \quad e^{-k_b t} \frac{d}{dt} ([B] e^{k_b t}) = k_a[A]_0 e^{-k_a t}; \quad \leftarrow \text{ezt nem kell tudni!}$$

$$\int_0^t \frac{d}{d\tau} ([B] e^{k_b \tau}) d\tau = k_a[A]_0 \int_0^t e^{(k_b - k_a)\tau} d\tau$$

$$[B] = \frac{k_a[A]_0}{k_b - k_a} [e^{-k_a t} - e^{-k_b t}] + [B]_0 e^{-k_b t} \quad \leftarrow \text{ezt nem kell tudni!}$$

A anyagfajta: reaktáns
 B anyagfajta: köztitermék (intermedier)
 C anyagfajta: végtermék

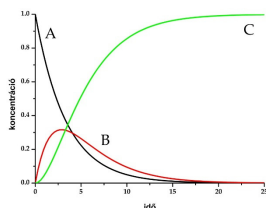
Sorozatos reakciók: koncentráció lefutások



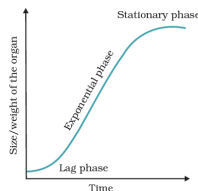
Jellemzői:

- $[A]_0 = [A] + [B] + [C]$
- $[A]$ exponenciálisan lecseng: $[A]_0 \rightarrow 0$
- $[B]$ maximumgörbe: $0 \rightarrow \max \rightarrow 0$
- $[C]$ telítési görbe: $0 \rightarrow [A]_0$
- a leggyorsabb $[C]$ növekedése, ahol $[B]$ a legnagyobb „babszár növekedési görbéje”
- $[C]$ görbének inflexió pontja van ott, ahol $[B]$ -nek maximuma van

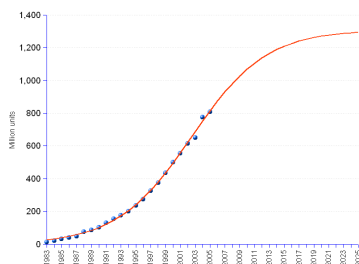
A végtermék mennyiségének változása



C végtermék koncentrációváltozása

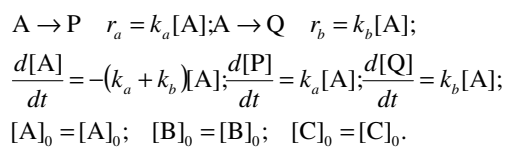


babszár növekedési görbéje



PC-k száma a világon (http://stats.areppim.com/stats/stats_pcxfst.htm)

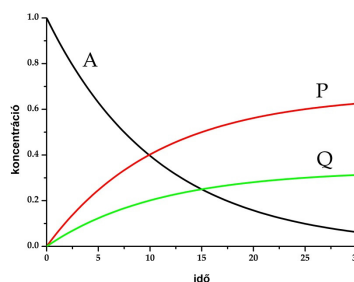
Párhuzamos reakciók



koncentráció-*idő* függvények:

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_a+k_b)t}; [P] = [P]_0 + \frac{k_a[A]_0}{k_a+k_b} (1 - e^{-(k_a+k_b)t});$$

$$[Q] = [Q]_0 + \frac{k_b[A]_0}{k_a+k_b} (1 - e^{-(k_a+k_b)t}).$$



↑ ezt kell tudni!

Ha P és Q kezdetben nincs jelen a rendszerben,
akkor P és Q koncentrációjának hányadosa mindig
meggyezik a megfelelő sebességi állandók hányadosával!

⇒ a sebességi állandók hányadosa megmérhető
koncentrációk hányadosának mérésével!

Elemi reakciók

Elemi reakció: az $A + B = C$ reakció nem csupán a sztöchiometriai viszonyokat jelenti, hanem a tényleges molekuláris történést is: 1 darab A részecske és 1 darab B részecske találkozott és ennek eredményeként a C részecskévé alakultak át.

Az elemi reakciólépés sebessége mindig számítható a tömeghatás törvényével

molekularitás: egy elemi reakcióban az ütköző részecskék száma (nem tévesztendő össze a reakció rendűségével)

egy elemi reakció lehet:

unimolekulás reakció („1 részecske ütközik”) ⇐ Ilyen nincs is !

bimolekulás reakció (2 részecske ütközik)

trimolekulás reakció (3 részecske ütközik egyszerre) ⇐ Ilyen sincs !

Trimolekulás reakció valójában nincsen.

Igazából minden reakció bimolekulás!

Unimolekulás reakció:

kémiai átalakulás fényelnyelés ($A+h\nu \rightarrow P$) vagy

„nem-reaktív” ütközés (pl. $A + N_2 \rightarrow P + N_2$) következtében.

Részletes reakciómechanizmusok

Egy kisebb részletes mechanizmus: a hidrogén égése

A bruttó reakció:



Ilyen reakció valójában nem játszódik le.

| | | |
|------------|------------------------------|-----------------|
| reaktánsok | → közti-termékek | → végtermék(ek) |
| H_2, O_2 | $.H, .O, .OH, .HO_2, H_2O_2$ | H_2O |

Részletes reakciómechanizmus

(ezek a valóban lejátszódó, elemi reakciók)

| | | |
|---|---------------------------------------|-------------|
| 1 | $H_2 + O_2 \rightarrow .H + .HO_2$ | $k_1(T, p)$ |
| 2 | $.OH + H_2 \rightarrow .H + H_2O$ | $k_2(T, p)$ |
| 3 | $.H + O_2 \rightarrow .OH + .O$ | $k_3(T, p)$ |
| 4 | $.O + H_2 \rightarrow .OH + .H$ | $k_4(T, p)$ |
| 5 | $.H + O_2 + M \rightarrow .HO_2 + M$ | $k_5(T, p)$ |
| 6 | $.HO_2 + H_2 \rightarrow .H + H_2O_2$ | $k_6(T, p)$ |
| 7 | $2 .HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ | $k_7(T, p)$ |
| 8 | $H_2O_2 \rightarrow 2 .OH$ | $k_8(T, p)$ |

+ 21 további reakciólépés

Arrhenius-egyenlet

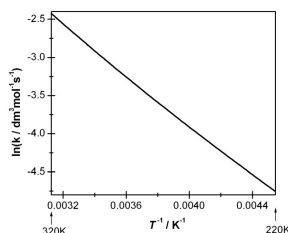
A **sebességi együttható** hőmérsékletfüggését az empirikus Arrhenius-egyenlet írja le:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

A preexponenciális tényező
E_a aktiválási energia

Ha több T hőmérsékleten megmérjük az adott reakció k sebességi állandóját, majd **az $\ln k$ értékeket $1/T$ függvényében ábrázoljuk**, akkor az Arrhenius-egyenlet értelmében egyenest kell kapnunk, amelynek $m = -E_a/R$ irányítványozójából E_a meghatározható.

Arrhenius-ábrázolás:



Svante August Arrhenius
(1859 – 1927)
svéd vegyész

Láncreakciók

A láncreakciók lényege:

lánccindító reakciólépésben

lánccivők (más néven **aktív centrumok**) keletkeznek,

amelyek a **láncfolytató reakciólépésekben**

a kiindulási anyaggal reagálva terméket és újabb lánccivőket hoznak létre, amelyekből azután újabb termék-molekulák és újabb lánccivők keletkeznek ...

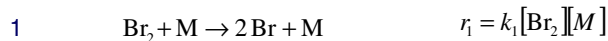
Inhibíciós reakciólépés: a reakció a végterméket alakítja vissza, de a lánccivő nem szakad meg.

Lánccéltagozási reakciólépés: a reakciólépésben egy lánccivőből több keletkezik.

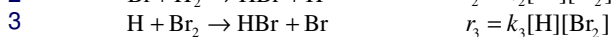
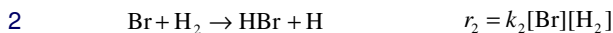
A lánccivők a **láncczáró reakciólépésekben** úgy reagálnak el, hogy nem termelnek a lánccivő továbbvitelére alkalmas anyagokat, ilyenkor egy-egy lánccivő megszakad.

H₂-Br₂ reakció mechanizmusa

(a) láncindítás:



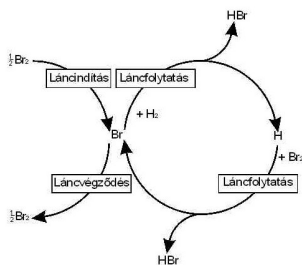
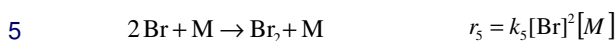
(b) láncfolytatás:



(c) inhibíció:



(d) láncvégződés:



$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -r_2 + r_4 = -k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] + k_4 [\text{H}][\text{HBr}]$$

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -r_1 - r_3 + r_5 = -k_1 [\text{Br}_2][\text{M}] - k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] + k_5 [\text{Br}]^2 [\text{M}]$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = r_2 - r_3 - r_4 = k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] - k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}][\text{HBr}]$$

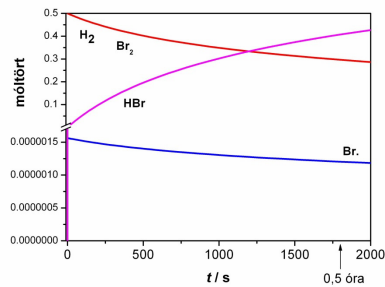
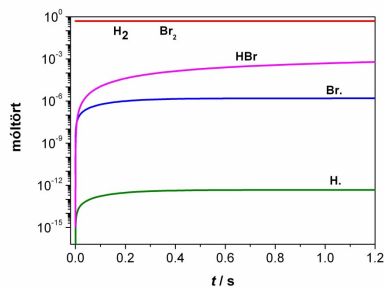
$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2r_1 - r_2 + r_3 + r_4 - 2r_5 = 2k_1 [\text{Br}_2][\text{M}] - k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] + k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] - 2k_5 [\text{Br}]^2 [\text{M}]$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = r_2 + r_3 - r_4 = k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] + k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}][\text{HBr}]$$

- 1 Br₂ + M → 2 Br + M
 - 2 Br + H₂ → HBr + H
 - 3 H + Br₂ → HBr + Br
 - 4 H + HBr → H₂ + Br
 - 5 2 Br + M → Br₂ + M

H₂-Br₂ reakció koncentráció-idő görbéi

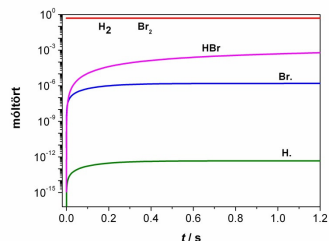
([H₂] : [Br₂] = 1 : 1 elegy, T = 600 K, p = 1 atm)



A láncreakciók két típusa

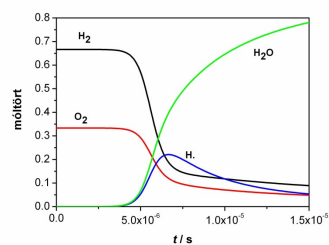
nyílt lánccú reakciók

nincs benne lánccelágazási lépés
Példa: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$ reakció,
pirolízis reakciók,
léggörkémiail láncreakciók



elágazó lánccú reakciók

van lánccelágazó lépés
Példa: $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$ reakció,
szénhidrogén–levegő elegyek robbanása



Reakciókinetika téma

VÉGE

