

Reakciók rendősége és az Arrhenius-egyenlet



Turányi Tamás
ELTE Kémiai Intézet

Reakciósebesség

koncentrációváltozási 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: $r = k \prod_j Y_j^{\alpha_j}$

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

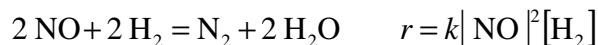
a hőmérséklet és a nyomás függvénye (is lehet), de nem függ a koncentrációktól.

Az α_j kitevő a reakció A_j anyagfajtára vonatkozó részrendje,

a kitevők összege pedig a reakció bruttó rendje.

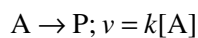
α_j rend általában nem egyenlő a sztöchiometriai együtthatóval !!!

Például a



a reakció NO-ra és H_2 -re vonatkozó részrendje rendre 2 és 1,
a reakció bruttó rendje pedig 3

Elsőrendű bomlás



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

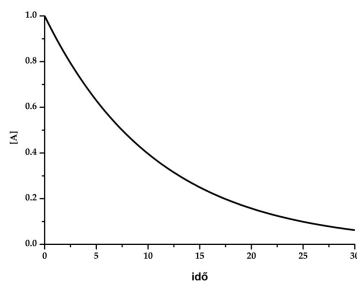
$$[\text{A}](0) = [\text{A}]_0$$

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

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

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

Koncentráció változása
elsőrendű bomlás során:



Hasonló a csökkenése a
radioaktívan bomló anyag tömegének.

Koncentráció – idő görbe: „exponenciális lecsengés”

Linearizált ábrázolás: $\ln ([\text{A}]/[\text{A}]_0)$ 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



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

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

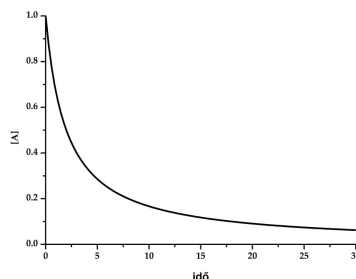
$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k \int_0^t dt$$

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

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

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

Koncentráció változása
másodrendű bomlás során.



Koncentráció – idő görbe:
lecsengés, hasonlít az exponenciálshoz

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:

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

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

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

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

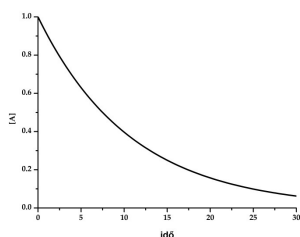
Másodrendű reakció reaktánsának felezési ideje

- függ a kezdeti koncentrációtól
- változik időben

Nemlineáris és lineáris megoldásfüggvények

elsőrendű bomlás

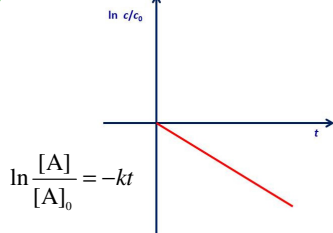
nemlineáris alak: $c - t$ görbe



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

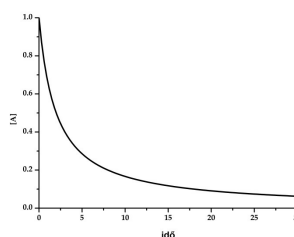
meredekség: $-k$

tengelymetszet: 0



másodrendű bomlás

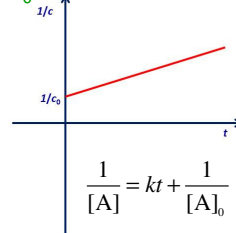
nemlineáris alak: $c - t$ görbe



nemlineáris 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

Arrhenius-ábrázolás

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

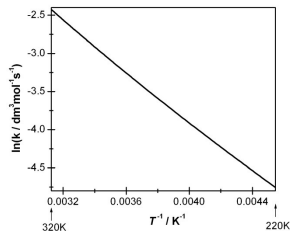
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

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 $m = -E_a/R$ irányítányezőjéből E_a meghatározható.

Arrhenius ábrázolás:



Svante August Arrhenius
(1859 – 1927)
svéd vegyész