

Reakciósebesség

Sebességi egyenlet, reakció mechanizmus

Felezési idő

Sebességi együttható hőfok függése

Elemi reakció

Egyszerű és összetett reakciók

Reakció rendűsége

Molekularitás

Kinetikai vizsgáló módszerek

Reakciósebesség

A reakció sebességét a reakció előrehaladásának mértékével, a reakciókoordinátával, ξ adjuk meg

$$n_A = n_{0,A} + \nu_A \cdot \xi$$

A t időpillanatban n_A anyagmennyiségű A anyagból kezdetben $n_{0,A}$ volt a reakcióelegyben. A reakciósebesség, független a reakcióelegy térfogatától

$$\frac{dn_A}{dt} = \nu_A \cdot \frac{d\xi}{dt}$$

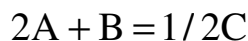
A ν_A sztöchiometriai szám előjele dönti el, hogy A anyag bomlásáról vagy keletkezéséről van-e szó.

A *koncentráció változás sebessége*, v_c fenti egyenletet beszorozzuk a reakcióelegy térfogatának reciprokával.

$$v_c = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = v_A \cdot \frac{d\xi}{dt} \frac{1}{V} \Rightarrow v_c = \frac{dc_A}{dt} = v_A \cdot \frac{d\xi}{dt} \frac{1}{V}$$

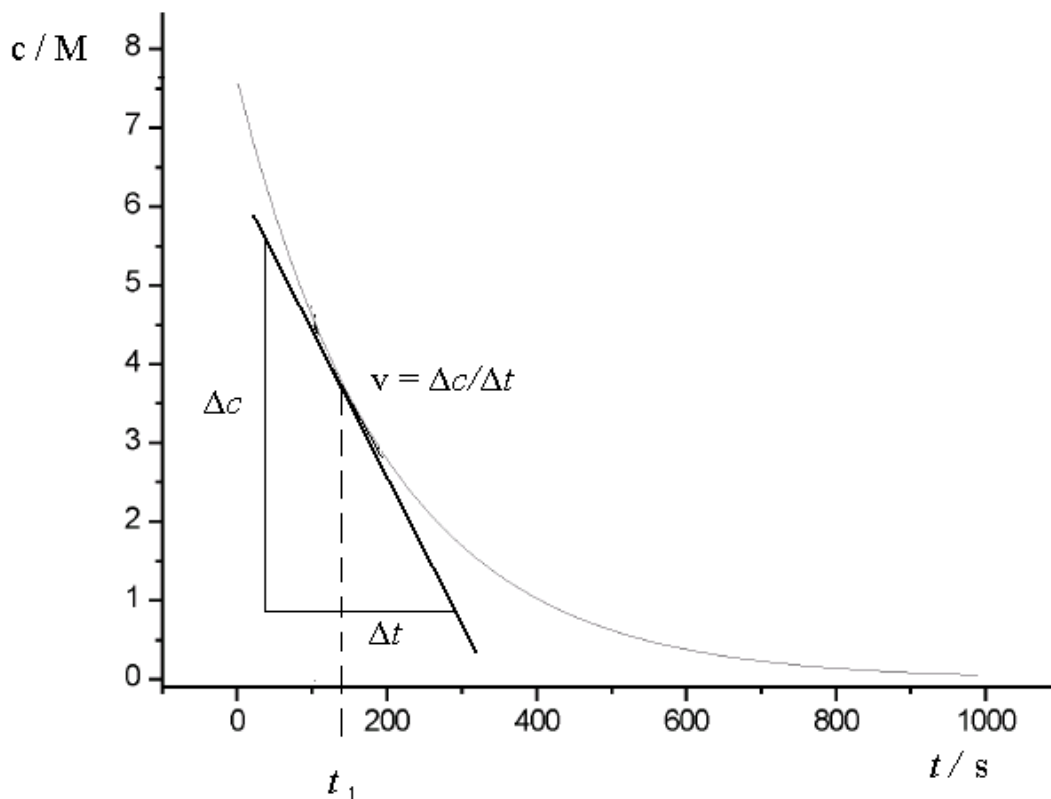
Fenti egyenlet egyben a reakciósebesség és a koncentrációváltozás sebessége mennyiségek közötti kapcsolatot is megadja.

Melyik komponens átalakulási sebessége azonos a reakciósebességgel?



$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dn_A}{dt} = -\frac{dn_B}{dt} = 2 \cdot \frac{dn_C}{dt}$$

A reakciósebességgel megegyező B bomlása, kétszer akkora sebességgel bomlik A és fele akkora sebességgel keletkezik C.



A reakció sebessége a t_1 időpillanatban.

Sebességi egyenlet, reakció mechanizmus

A sebességi egyenlet a sebességi együttható és a pillanatnyi koncentrációk megfelelő hatványon vett szorzata. Megadja a reakció bruttó rendűségét, amely a pillanatnyi koncentrációk kitevőinek összege. A kitevőket valamilyen kinetikai vizsgáló módszerrel határozzuk meg, úgy hogy a reakció időzónájában a számolt sebességi együtthatók egy átlag érték körül szórjanak.

A reakció *mechanizmusát* úgy kell megkonstruálnunk, hogy összhangban legyen a sebességi egyenlettel.

A fent már megadott $2A + B = 1/2C$ általános reakcióra:

$$v = \frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]^{r_A} \cdot [B]^{r_B}$$

Ha a reakció elsőrendű:

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

integrált kinetikai egyenlete: $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k \cdot t$

ahol $[A]_0$ a kezdeti és $[A]$ a pillanatnyi koncentráció.

A *felezési idő* elteltekor $[A] = [A]_0 / 2$, ezért

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

Ha a reakció másodrendű három eset lehetséges:

1. Két azonos molekula reagál, $2A \rightarrow P$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$$

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

Az integrált sebességi egyenlet: $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2 \cdot k \cdot t$

2. Két különböző molekula reagál, $A + B \rightarrow P$
és a kezdeti koncentrációk megegyeznek, $[A]_0 = [B]_0$

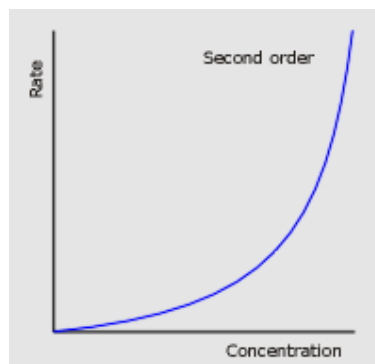
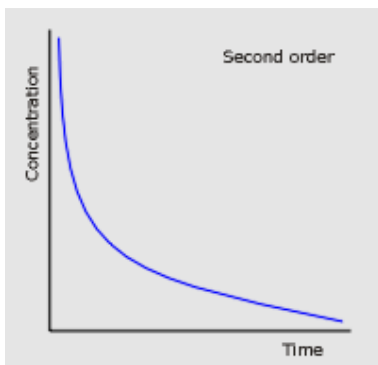
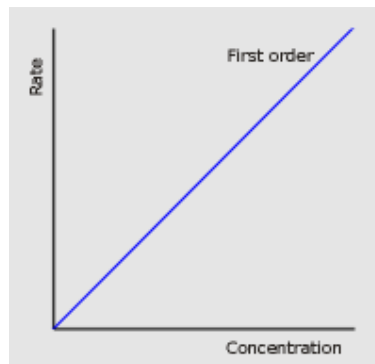
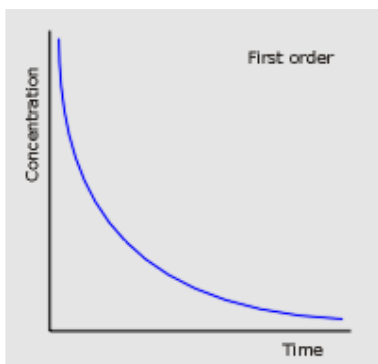
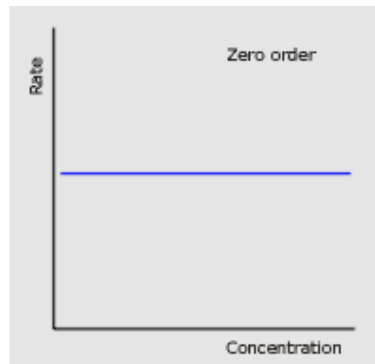
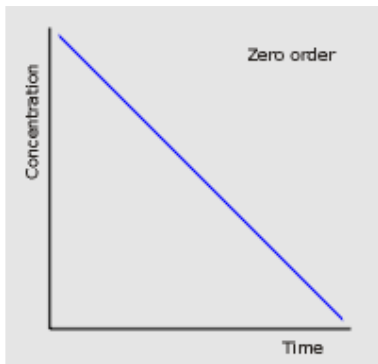
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] = k \cdot [A]^2$$

Az integrált sebességi egyenlet: $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t$

1. Két különböző molekula reagál, $A + B \rightarrow P$
és a kezdeti koncentrációk különbözőek, $[A]_0 \neq [B]_0$

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

Az integrált sebességi egyenlet: $\frac{1}{[B]_0[A]_0} \ln \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} = k \cdot t$



$$v = -\frac{dc}{dt} = k_0$$

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c$$

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2$$

$$c \Rightarrow 2c \quad \Delta v \Rightarrow 0$$

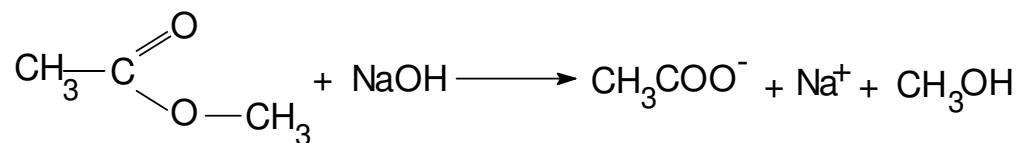
$$c \Rightarrow 2c \quad \Delta v \Rightarrow 2v$$

$$c \Rightarrow 2c \quad \Delta v \Rightarrow 4v$$

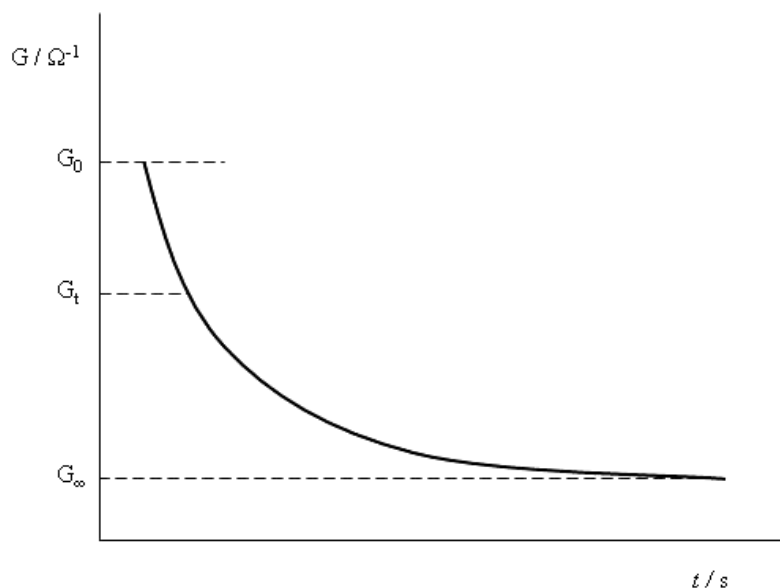
A metilacetát lúgos hidrolízise (4)

Mérés: számítógépes adatmintavételezéssel

A hidrolízis reakció:



A reakció előrehaladtával fogyó mennyiségű, nagy mozgékonyaságú OH^- és a növekvő mennyiségű, kisebb mozgékonyaságú acetát ionok a reakcióelegy elektromos vezetésének csökkenését okozzák az idő függvényében. A Na^+ mennyisége változatlan.



A G , elektromos vezetés mérése platinázott Pt elektród párt tartalmazó vezetési cellában alkalmas a hidrolízis folyamatának követésére, mivel a módszer használata nem befolyásolja a reakcióelegy összetételét.

A vezetőképességi cella elektromos ellenállása: $R = \rho \frac{l}{A}$

ρ - fajlagos ellenállás, ($\Omega \text{ m}$)

l - a Pt elektródok távolsága,

A - az egyik Pt elektród felülete.

Az elektromos vezetőség: $G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{l} = \kappa \cdot \frac{A}{l}$

G egysége: $\Omega^{-1} = S$ (Siemens)

κ a fajlagos vezetőség egysége: $\text{m}^{-1} \Omega^{-1} = \text{S m}^{-1}$

Moláris fajlagos vezetőség: $\lambda_m = \frac{\kappa}{c}$ egység: $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$ (c : mol m^{-3})

A moláris fajlagos vezetőség és az u ionmozgékonyosság közötti függvénykapcsolat.

$$\lambda_m = u \cdot zF$$

A reakcióelegy pillanatnyi elektromos vezetősége, G

arányos a reaktánsok és termékek fajlagos vezetőségének összegével, az arányossági tényező az A/l cellakonstans.

G nagyságát az ionok adott hőmérsékleten konstans moláris fajlagos vezetősége és a pillanatnyi koncentrációk határozzák meg.

$$\kappa = \lambda_{\text{OH}}[\text{OH}] + \lambda_{\text{Ac}}[\text{Ac}] + \lambda_{\text{Na}}[\text{Na}] \quad 1.$$

A mindenkori $[\text{Ac}]$, acetátion koncentráció

$$[\text{Ac}] = [\text{OH}]_0 - [\text{OH}]$$

a kezdeti lúg- $[\text{OH}]_0$ és a pillanatnyi lúgkoncentráció különbsége. Ezt figyelembe véve,

$$\kappa = [\text{OH}] \cdot (\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{Ac}}) + \lambda_{\text{Ac}}[\text{OH}]_0 + \lambda_{\text{Na}}[\text{Na}] \quad 2.$$

A 2. egyenletben a $\lambda_{\text{Na}}[\text{Na}]$ állandó, ezért C -vel helyettesítjük. A 2. egyenlet alapján felírjuk a fajlagos vezetőséget a reakció kezdetére, κ_0 és

a 100%-os, κ_∞ konverzió (tökéletes végbemenetel) esetére.

$$\kappa_0 = [\text{OH}]_0 \cdot (\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{Ac}}) + \lambda_{\text{Ac}}[\text{OH}]_0 + C \quad 3.$$

$$\kappa_0 = [\text{OH}]_0 \cdot (\lambda_{\text{OH}}) + C$$

$$\kappa_\infty = \lambda_{\text{Ac}}[\text{OH}]_0 + C \quad 4.$$

A 2., 3., 4., alapján felírható különbségek:

$$\kappa_0 - \kappa = [\text{OH}]_0 \cdot \lambda_{\text{OH}} - [\text{OH}] \cdot (\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{Ac}}) - \lambda_{\text{Ac}}[\text{OH}]_0 \quad 5.$$

$$\kappa_0 - \kappa = [\text{OH}]_0 \cdot (\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{Ac}}) - [\text{OH}] \cdot (\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{Ac}})$$

$$\kappa - \kappa_\infty = [\text{OH}] \cdot (\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{Ac}}) + \lambda_{\text{Ac}}[\text{OH}]_0 - \lambda_{\text{Ac}}[\text{OH}]_0 \quad 6.$$

$$\kappa - \kappa_\infty = [\text{OH}] \cdot (\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{Ac}})$$

Az 5. és 6. hányadosa:

$$\frac{\kappa_0 - \kappa}{\kappa - \kappa_\infty} = \frac{[\text{OH}]_0 \cdot (\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{Ac}}) - [\text{OH}] \cdot (\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{Ac}})}{[\text{OH}] \cdot (\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{Ac}})} \quad 7.$$

$$\frac{\kappa_0 - \kappa}{\kappa - \kappa_\infty} = \frac{[\text{OH}]_0 - [\text{OH}]}{[\text{OH}]}$$

ami megfelel a hidrolizált és nem hidrolizált észter arányának, adott t időpillanatban.

A reakció sebessége

A hidrolízis reakció formálisan *másodrendű*, sebessége a lúg és az metilacetát pillanatnyi koncentrációjától, $[\text{OH}]$, $[\text{MeAc}]$ függ,

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k[\text{OH}] \cdot [\text{MeAc}] \quad 8.$$

ami a kezdeti koncentrációkkal is felírható,

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k \cdot ([\text{OH}]_0 - x) \cdot ([\text{MeAc}]_0 - x) \quad 8a.$$

ahol x a t időpillanatig elfogyott reaktáns.

1. A 8a. egyenlet integrálható így ahogy van az $[\text{OH}]_0 \neq [\text{MeAc}]_0$ feltétel mellett.

2. A 8a. egyenlet integrálható azonos kezdeti koncentrációkat összemérve $[\text{OH}]_0 = [\text{MeAc}]_0$. Így választjuk a laborban.

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k \cdot [\text{OH}]^2$$

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

A határozott integrál:

$$\frac{1}{[\text{OH}]} - \frac{1}{[\text{OH}]_0} = k \cdot t \quad \Rightarrow \quad \frac{[\text{OH}]_0 - [\text{OH}]}{[\text{OH}]} = [\text{OH}]_0 \cdot k \cdot t \quad 9.$$

Az 7. és 9. egyenletet összehasonlítva kapjuk a sebességi állandó meghatározására alkalmas egyenletet

$$\frac{\kappa_0 - \kappa}{\kappa - \kappa_\infty} = [\text{OH}]_0 \cdot k \cdot t \quad 10.$$

A 10. egyenlet baloldalát (most már látjuk) felírhatjuk a mért mennyiséggel, vezetéssel:

$$\frac{G_0 - G}{G - G_\infty} = [\text{OH}]_0 \cdot k \cdot t \quad 10a.$$

Ebből az is következik, hogy G abszolút értékére sincs szükségünk.

A rövidség kedvéért legyen $z = \frac{G_0 - G}{G - G_\infty}$, így a 10. egyenlet:

$$z(t) = [\text{OH}]_0 \cdot k \cdot t$$

A folyamat aktiválási energiájának meghatározása

Az Arrhenius egyenlet

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta_r E}{R \cdot T} \quad 11.$$

alapján a reakció sebességi állandójának hőmérséklet függéséből az aktiválási energia $\Delta_r E$ akkor kapható meg, ha *értéke független a hőmérséklettől*.

Esetünkben az $\ln k - 1/T$ ábrázolás egyenest ad, ami azt bizonyítja, hogy $\Delta_r E \neq f(T)$ legalább is az alkalmazott hőmérséklettartományban. Az egyenes meredeksége, m :

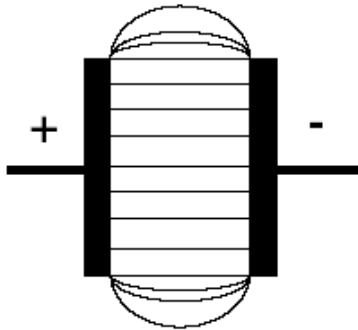
$$m = \frac{\Delta(\ln k)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta_r E}{R}$$

tartalmazza az aktiválási energiát.

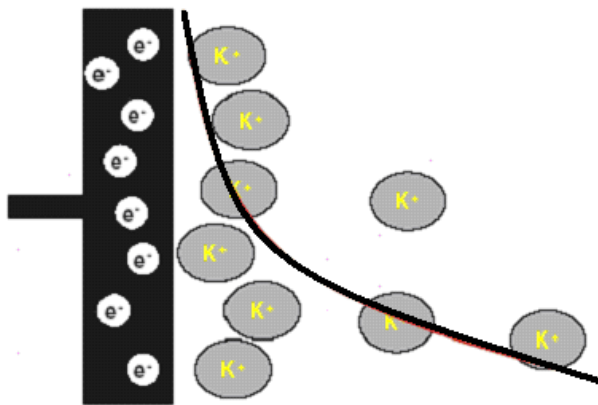
$$\Delta_r E = -R \cdot m$$

A vezetési cella

A vezetési cella nagyfelületű platinázott platina elektródpárt tartalmaz a vizsgált oldatban lejátszódó elektrokémiai reakciók kiküszöbölésére.



A két elektród között kialakult erővonal kép mutatja a cellakonstans meghatározásának szükségességét. A Pt lemezpárra néhány kHz frekvenciájú váltó feszültséget kapcsolunk.

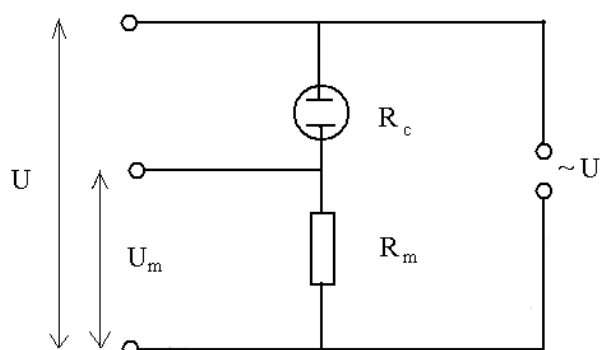


Feszültségesés az elektromos kettősrétegen

A cella elektródján levő potenciálesést mérjük, amit az elektromos kettősréteg kialakulása torzít. Minél nagyobb az alkalmazott frekvencia annál kisebb a polarizációs effektus.

A váltófeszültség alkalmazása minimalizálja a polarizációs ellenállást, ami az oldat ellenállásához adódna.

A konduktométer mérési elve.



A konduktométer vázlatos kapcsolási rajza.

Az U váltófeszültség a mérőellenálláson R_m és a cella ellenálláson R_c eső feszültségek összege. Méréskor tulajdonképpen impedanciát mérünk, az áramköri elemek főleg a cella tartalmaz kapacitív komponenst.

A mérőellenállással sorosan kapcsolt cella áramkörben folyó I áram kétféleképp adható meg Ohm törvénye alapján.

$$I = \frac{U}{R_c + R_m} \quad \text{a teljes áramkörre} \quad 10.a$$

$$I = \frac{U_m}{R_m} \quad \text{a részáramkörre} \quad 10.b$$

A két egyenlet alapján:

$$\frac{U_m}{R_m} = \frac{U}{R_c + R_m}$$

Az R_m értékét úgy választjuk meg, hogy teljesüljön: $R_c \gg R_m$. Ezt a feltételt bevezetve az oldat elektromos vezetésére kapjuk,

$$G = \frac{1}{R_c} = \frac{U_m}{U \cdot R_m} \quad 11.$$

A mérőellenálláson eső feszültséget mérve konstans tápfeszültség és konstans mérőellenállás mellett az elektromos vezetéssel arányos a mért feszültség.

Megjegyzés: néhány adat

Forrás: http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/cassy_est-e.htm

Észterek lúgos hidrolízisének aktivációs paraméterei.

	etil- formiát	etil- acetát	etil- propionát	etil- butilát
E_a [kJ mol ⁻¹]	40.2	42.2	47.1	48.9
lnA	19.05	14.98	16.58	16.57
ΔH^\ddagger [kJ mol ⁻¹]	37.8	39.6	44.4	46.2
ΔS^\ddagger [J mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	- 95	- 129	- 116	- 116
ΔG^\ddagger [kJ mol ⁻¹] bei 303.65 K	66.6	78.8	79.6	81.4

A +I effektus metiltől butilig nő. A karbonil szénatom elektronsűrűsége nő. Minél nagyobb a karbonil szénatom elektronsűrűsége annál gátoltabb a reakciócentrum nukleofil támadása.

Szterikus gátlás: Minél terjedelmesebb a reaktáns észter, annál kisebb a valószínűsége a kedvező térbeli reagáló helyzet kialakulásának.