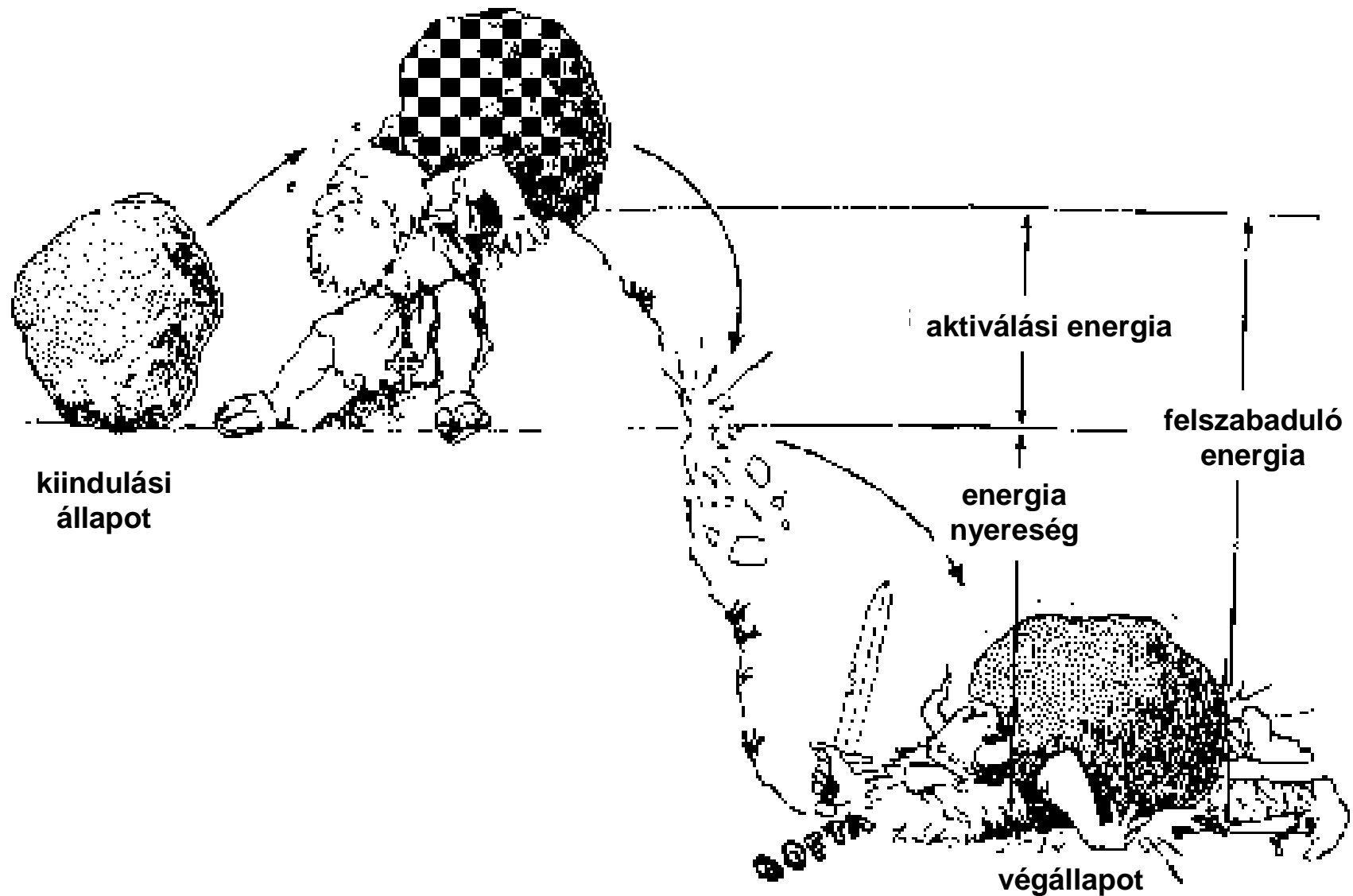


Reakciókinetika



Reakciókinetika

kinetika: mozgástan

reakciókinetika (kémiai kinetika):

- reakciók időbeli leírása
- reakciómechanizmusok
- reakciódinamika (molekuláris szintű történés)

Egy reakció előrehaladottságának mértéke:

reakcióextenzitás: x (extent of reaction; vagy „reakciókoordináta”).)

Általános reakcióra:



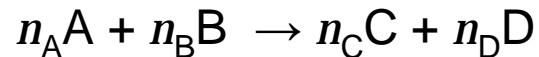
$$n_i(t) = n_i(t=0) \pm \nu_i \xi(t), \quad \text{ahol } n_i \text{ mólszám}$$

reakciósebesség:

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{dx(t)}{dt} = -\frac{1}{n_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{n_B} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{n_C} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{n_D} \frac{d[D]}{dt} \quad \text{ahol } V: \text{ térfogat}$$

A sebességi törvény

- Kémiai reakciók sebessége függ:
- résztvevő anyagok minősége
 - koncentrációk
 - hőmérséklet
 - katalizátor / inhibitor



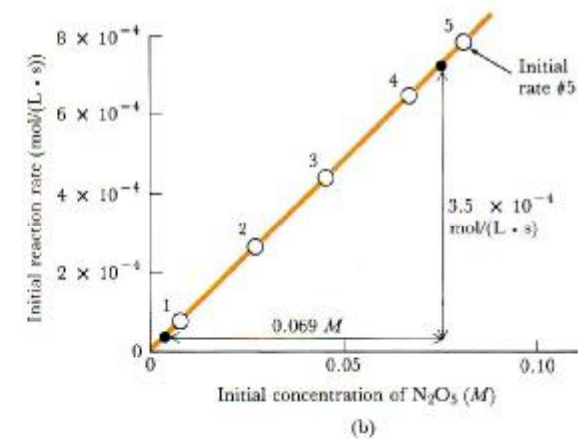
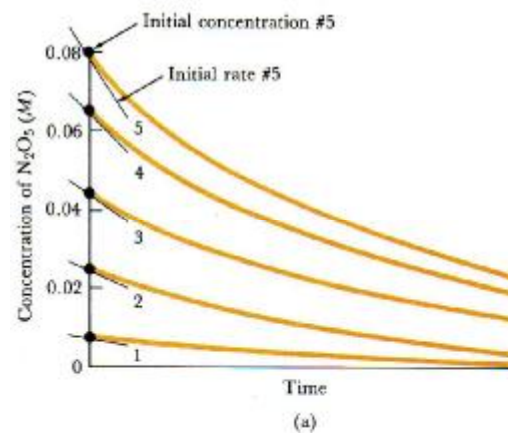
Tapasztalati úton XIX század óta ismert: $v(t) = k[A]_t^a [B]_t^b$

ahol k : **reakciósebességi együttható**, a , b : **reakciórendek** (Nem sztöchiometriai együtthatók!)
 $a + b$: **bruttó reakciórend**

Mivel a koncentrációk időről-időre változnak, ezért a sebesség is változik!

Vizsgáljuk meg a
 $N_2O_5(g) \rightarrow 2NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$
 reakció
 kiindulási reakciósebességét
 a kiindulási koncentrációk
 függvényében!

1. kísérlet:

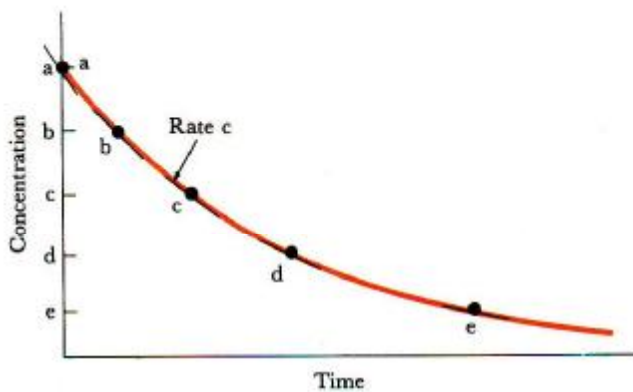


$$v_0 = k[N_2O_5]_0$$

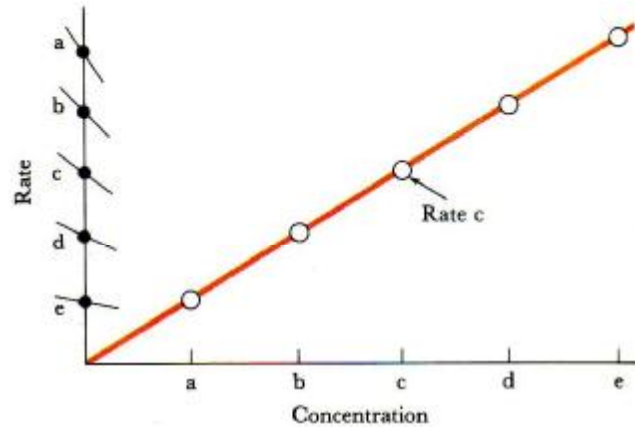
A sebességi törvény

Befolyásolják-e a $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ reakció sebességét a termékek?

2. kísérlet: koncentráció mérése az idő függvényében



(a)



(b)

(EBBEN A KONKRÉT ESETBEN) NEM! $\rightarrow v(t) = k[\text{N}_2\text{O}_5]_t$

Mi történik, ha $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ -ként írjuk fel a reakciót?

SEMMI! (Kísérleti eredményt természetesen nem befolyásolja)

Kémiai reakciók sebessége

ELEMI REAKCIÓK nem bonthatók egyszerűbb lépésekre

Molekularitás:

Unimolekulás reakció: egyetlen molekula átalakulása

Bimolekulás reakció: két molekula átalakulása azok ütközése útján

Trimolekulás reakció: ritka, mert több molekulának kell ütköznie

Elemi reakciók rendűségét a reakció molekularitása határozza meg.

Elsőrendű reakció sebessége (pl. $A \rightarrow B$ vagy $A \rightarrow B + C$, ciklopropán \rightarrow propén)

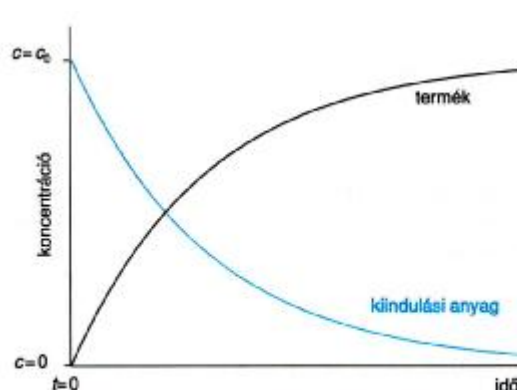
$$v(t) = kc_{\text{kiindulási anyag}}(t)$$

integrált reakcióegyenletek
(koncentrációk időfüggése,
az előzőbe behelyettesítve ellenőrizhető):

$$c_{\text{kiindulási anyag}}(t) = c_0 e^{-kt}$$

$$c_{\text{termék}}(t) = c_0 (1 - e^{-kt})$$

felezési idő ($t_{1/2}$): $c/c_0 = 1/2 \Rightarrow \ln(1/2) = -kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \ln 2 / k$



1.6.2. ábra. A kiindulási anyag és a termék koncentrációjának időbeli változása elsőrendű reakció esetén

Kémiai reakciók sebessége

Elsőrendű reakciók:

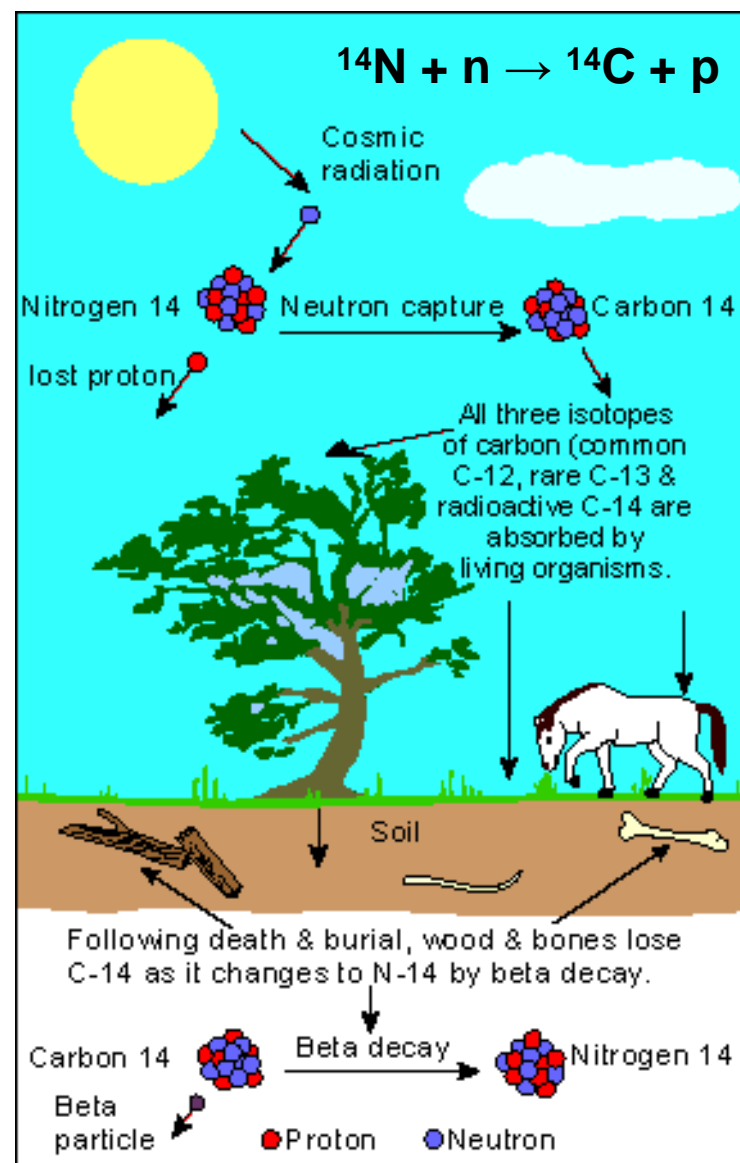
Nukleáris bomlások is elsőrendűek!

Kormeghatározás a fenti egyenlet segítségével!

Ha állandó a kozmikus sugárzás, akkor állandó a ^{14}C koncentrációja a levegőben, emiatt az élőszervezetekben is!

Az elpusztult állat/növény nem vesz fel több szenet a levegőből, a ^{14}C viszont bomlik,
 $t_{1/2} = 5730$ év

| Isotope | | Half-life of parent (years) | Useful range (years) |
|--------------|--------------|-----------------------------|--------------------------|
| Parent | Daughter | | |
| Carbon 14 | Nitrogen 14 | 5,730 | 100 - 30,000 |
| Potassium 40 | Argon 40 | 1.3 billion | 100,000 - 4.5 billion |
| Rubidium 87 | Strontium 87 | 47 billion | 10 million - 4.5 billion |
| Uranium 238 | Lead 206 | 4.5 billion | 10 million - 4.6 billion |
| Uranium 235 | Lead 207 | 710 million | 10 million - 4.6 billion |



Kémiai reakciók sebessége

Másodrendű reakciók:



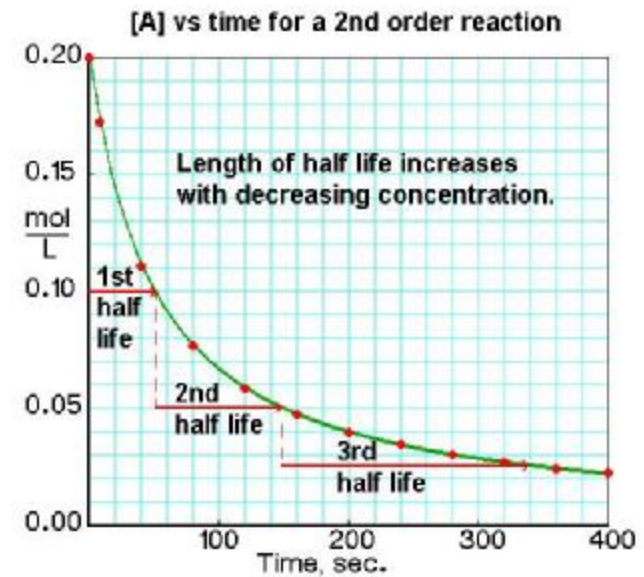
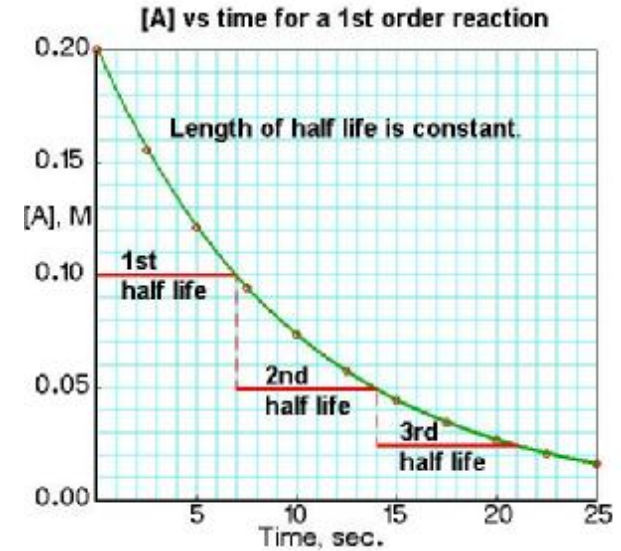
$$v(t) = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$$

megoldás („integrált alak”):

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

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_A}$$

Azaz időben változik!



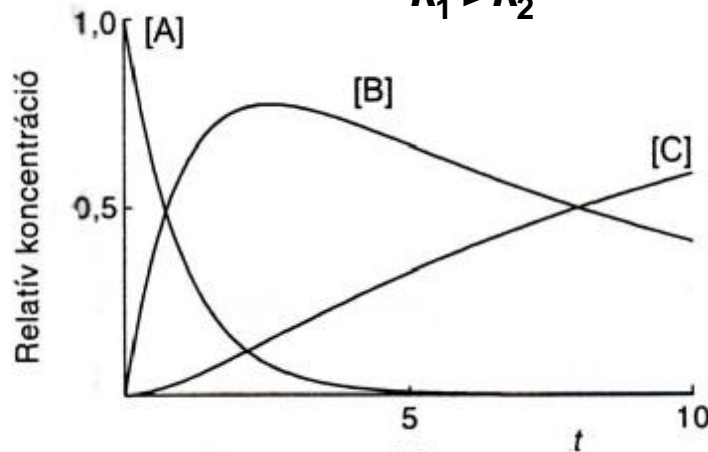
Kémiai reakciók sebessége

ÖSSZETETT REAKCIÓK - reakciómechanizmusok

Sorozatos kémiai reakciók: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

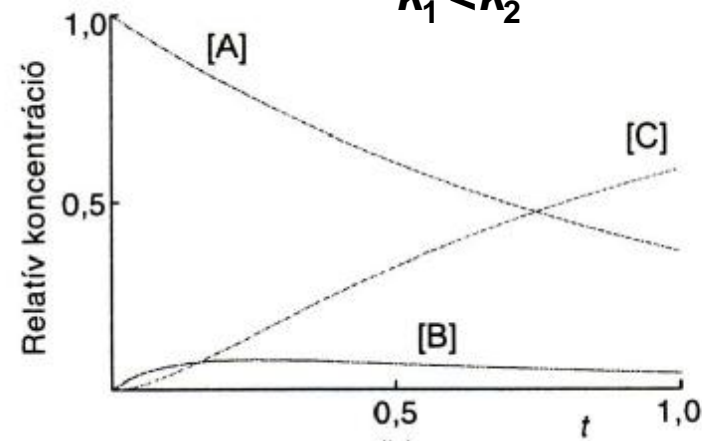
sebességmeghatározó lépés: $B \rightarrow C$

$$k_1 > k_2$$

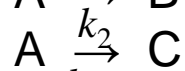
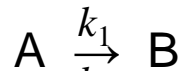


sebességmeghatározó lépés: $A \rightarrow B$

$$k_1 < k_2$$



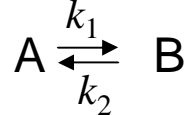
Párhuzamos kémiai reakciók:



Milyen arányban képződnek a termékek?

$$k_1 : k_2$$

Egyensúlyi kémiai reakciók:



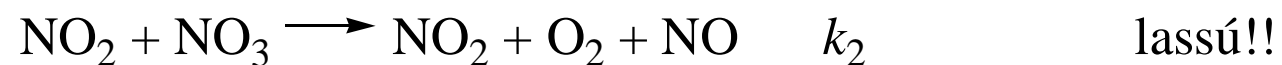
Egyensúly beállta után:

$$v = k_1 c_A - k_2 c_B = 0$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_B}{c_A} \quad K: \text{ egyensúlyi állandó}$$

Kémiai reakciók sebessége

Összetett reakció, „egyszerű” rendűség

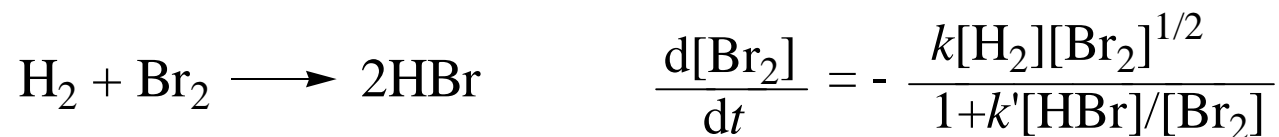


Sebesség
meghatározó
lépés

$$v = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = k_2K[\text{N}_2\text{O}_5] \quad !!$$

Egészrend, mégsem elemi reakció!

Tört kitevő:

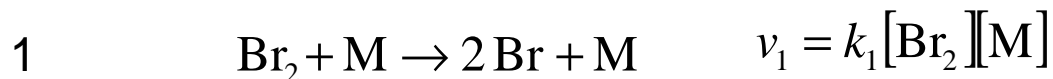


Kémiai reakciók sebessége

BONYOLULTABB ÖSSZETETT REAKCIÓK

pl. hidrogén-bromid képződése (gyökös láncreakció)

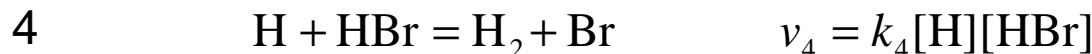
(a) láncindítás:



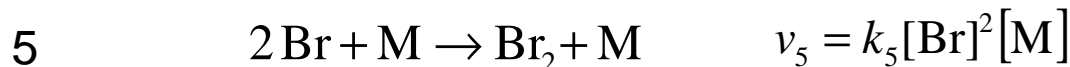
(b) láncfolytatás:



(c) inhibíció:



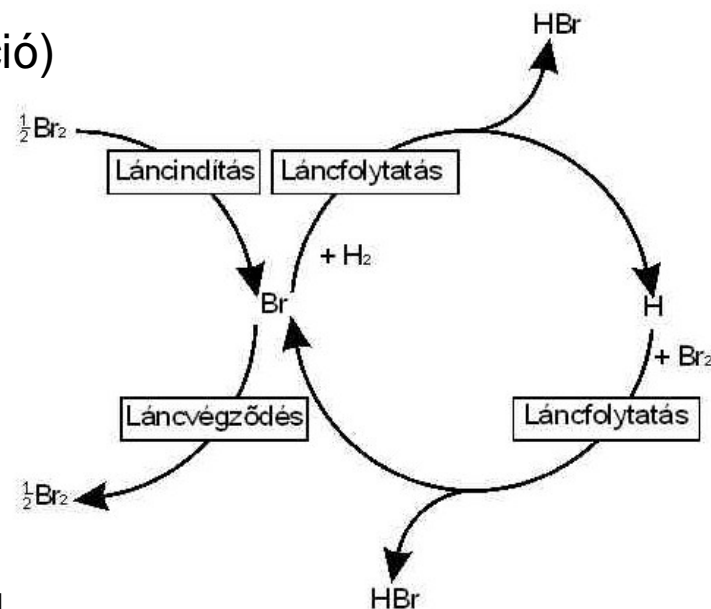
(d) láncvégződés:



A részreakciók ismeretében a HBr képződési sebessége megadható:

**számítógépes
modellezés**

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{[\text{Br}_2] + \frac{k_4}{k_3} [\text{HBr}]}$$

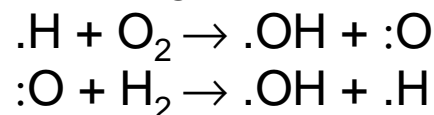


**tört kitevő! →
biztosan nem elemi reakció**

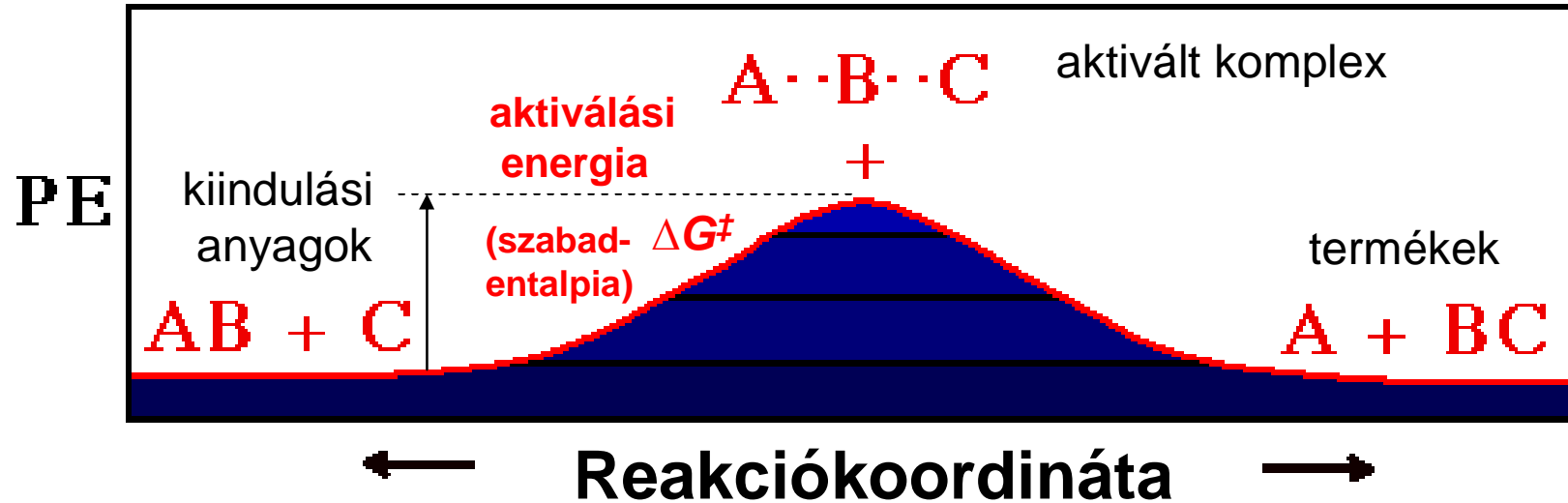
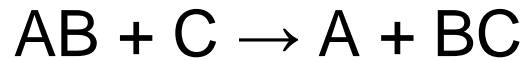
Hasonló gyökös reakciók:

- légköri reakciók
- égések (pl. H₂ égése és robbanása)

láncelágazás:

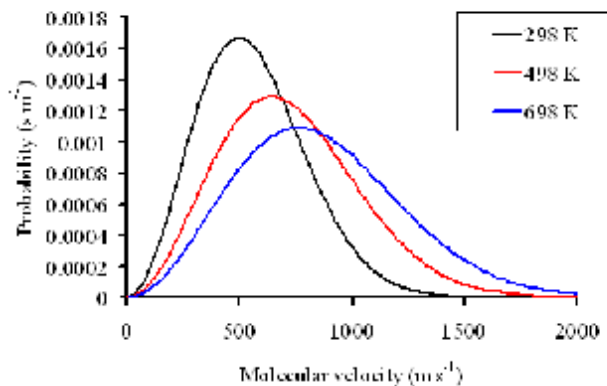


Reakciósebesség hőmérsékletfüggése

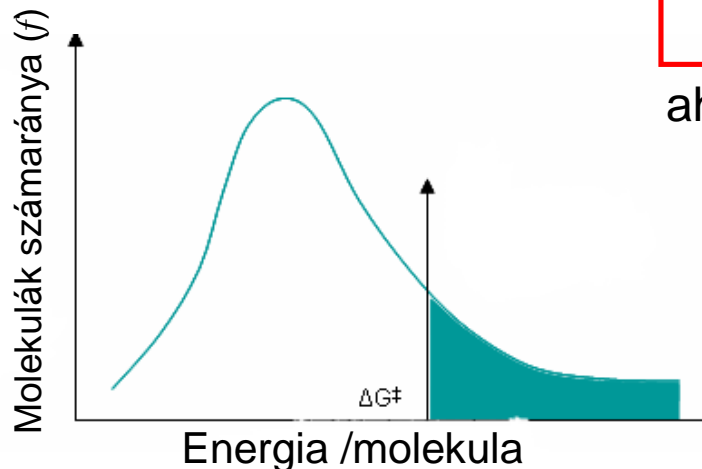


A reakció végbe megy, ha az ütköző anyagok energiája eléri az aktiválási energiát.

Maxwell-Boltzmann-eloszlás
(Molekulás sebességeloszlása gázfázisban, lásd később)



$$f(\mathbf{v}) \sim e^{-mv^2/k_B T}$$



Arrhenius-egyenlet:

$$k = A e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

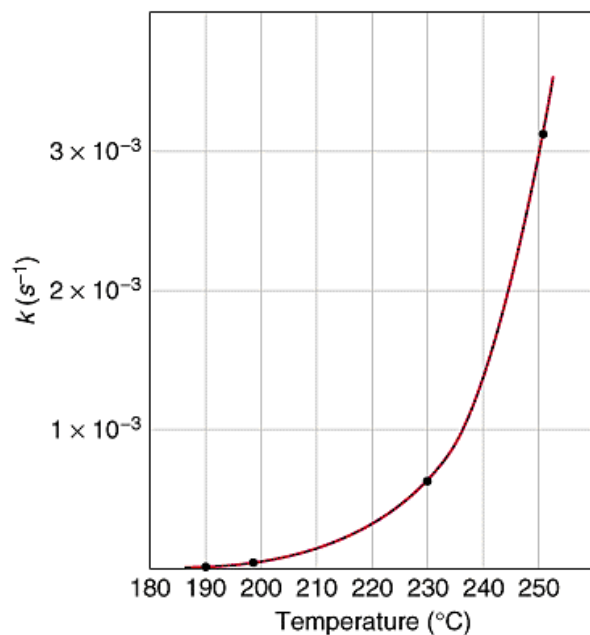
ahol k : reakciósebességi együttható

A : preexponenciális tényező

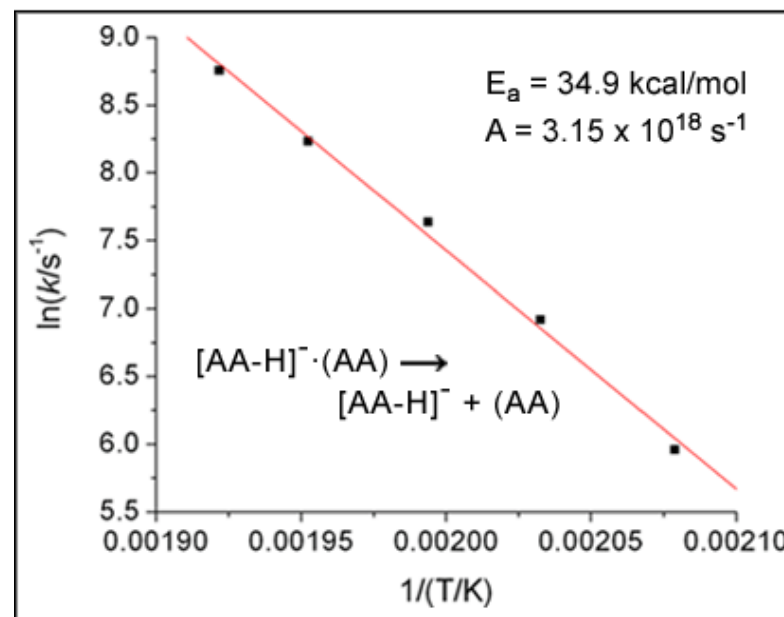
Arrhenius kísérleti úton
utána : - ütközési elmélet
- aktivált komplex elm.

Reakciósebesség hőmérsékletfüggése

Lineáris skálán:



Logaritmikus skálán (egy másik reakció)

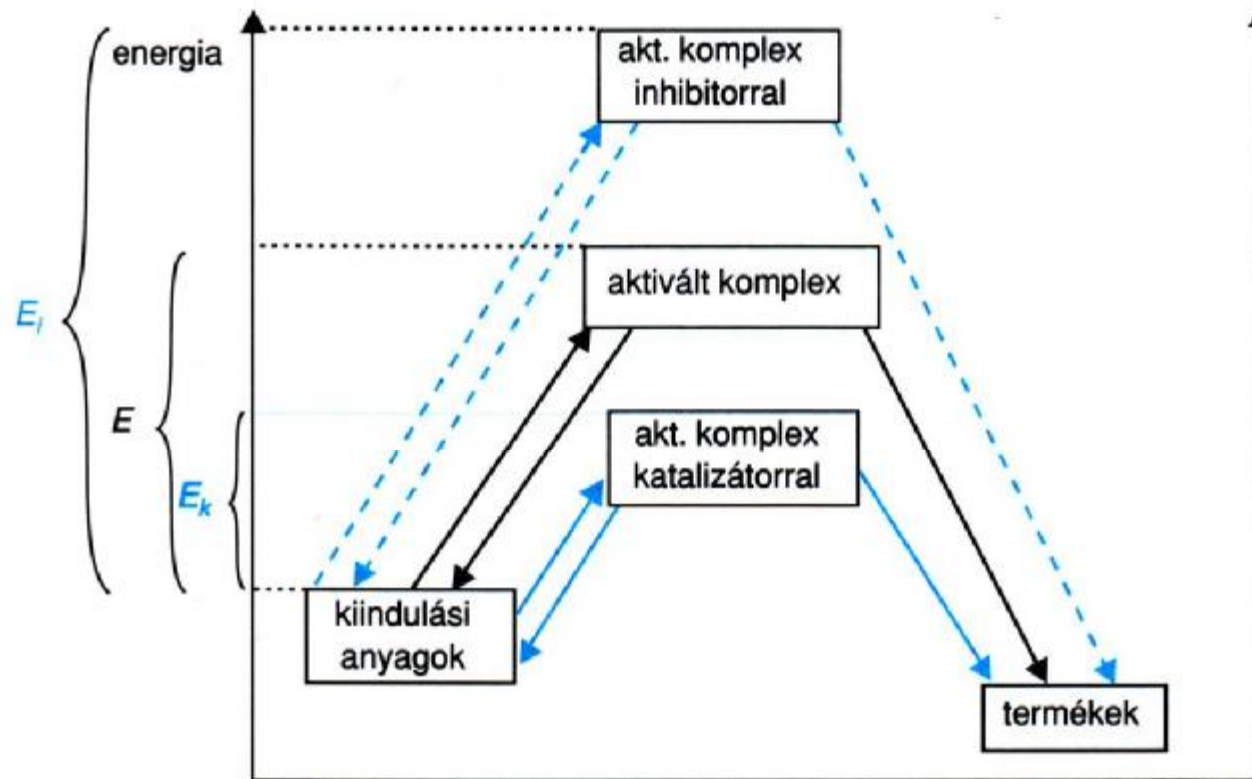


Ma már nem érdemes így illeszteni mérési adatokra!
(Programok tudnak exponenciálisat illeszteni, a mérési hibák pedig nem ugyanakkorák a logaritmikus skálán!!!)



Svante August Arrhenius (1859 –1927)
kémiai Nobel-díj: 1903

Katalízis és inhibíció



1.6.4. ábra. Katalízis és inhibíció. Az E aktiválási energiát a katalizátorok E_k -ra csökkentik, az inhibitorok pedig E_i -re növelik

Homogén katalízis: reaktánsok és katalizátor egy fázisban.
Heterogén katalízis: külön fázisban (pl. felületi katalízis)

Katalízis: enzimek működése

