

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):

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

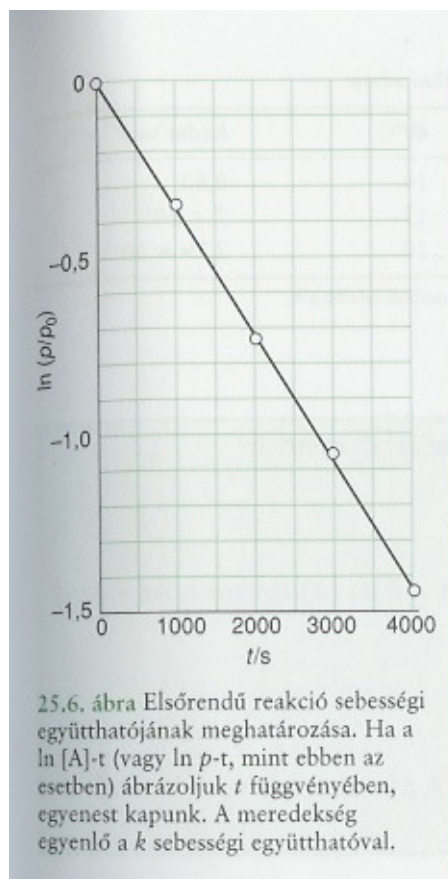
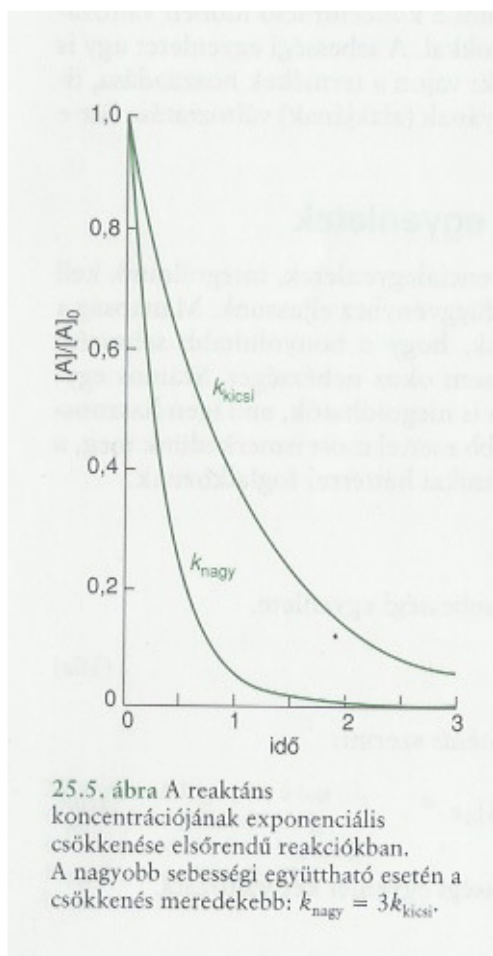
A reaktáns koncentráció-idő profilja

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

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

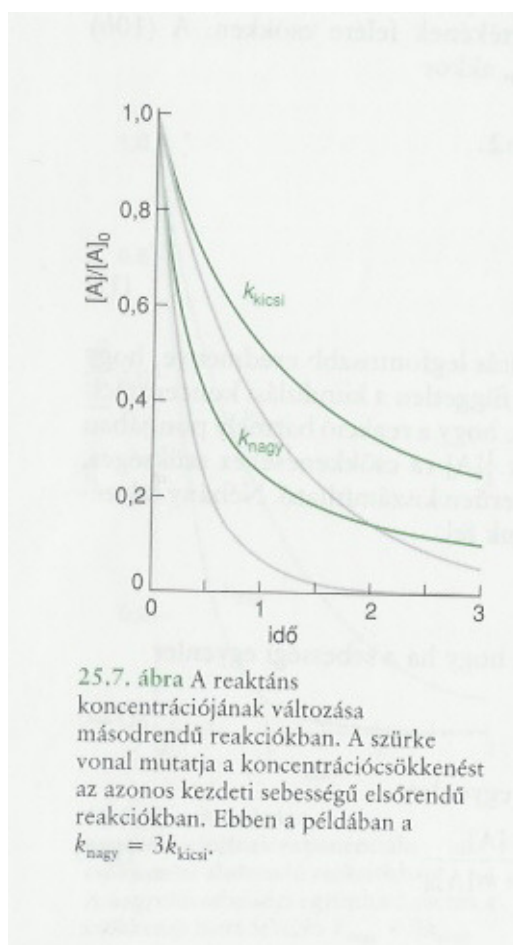
$$c_{A,t} = \frac{1}{kt + \frac{1}{c_{A,0}}} = \frac{c_{A,0}}{k t c_{A,0} + 1}$$

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