

A REAKCIÓKINETIKA KÍSÉRLETI MÓDSZEREI

Kémiai reakciók gyakorlati kivitelezésének fontos tényezői:

1. Reaktánsok összekeverése, reakció indítása (időskála)
2. Koncentráció mérése az idő függvényében
3. Hőmérséklet szabályozása

Módszerei:

„Lassú” reakciókhoz

1. Klasszikus módszerek

„Gyors” reakciókhoz

2. Gyorsáramlásos módszerek
3. Folyamatos és megállított áramlás módszere
4. Villanófény fotolízis
5. Lökéshullámcsövek
6. Relaxációs módszerek

Klasszikus módszerek

Legfontosabb kérdés a koncentráció időfüggésének felderítése

Kémiai módszerek:

- mintavételezéssel
- kémiai analízissel
- befagyasztással történnek.

Fizikai módszerek:

- a rendszerbe történő beavatkozás nélkül történik,
- a mérendő fizikai mennyiségek egyértelmű kapcsolatba hozhatók a koncentrációval.

Módszerei:

- mechanikai tulajdonságok
 - térfogat
 - nyomás
- elektromos tulajdonságok
 - elektromos vezetőképesség

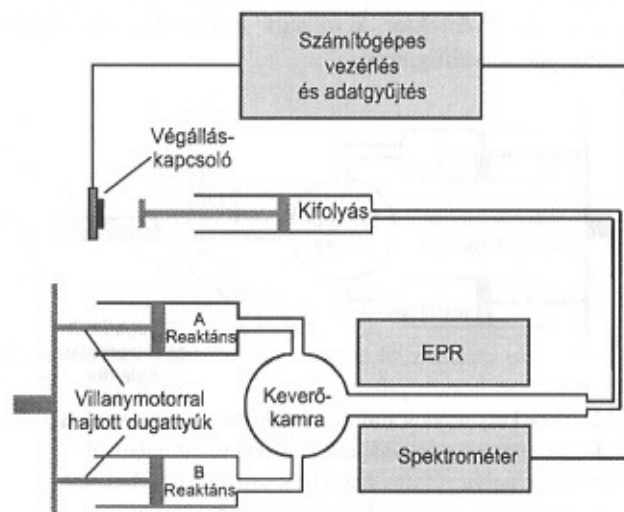
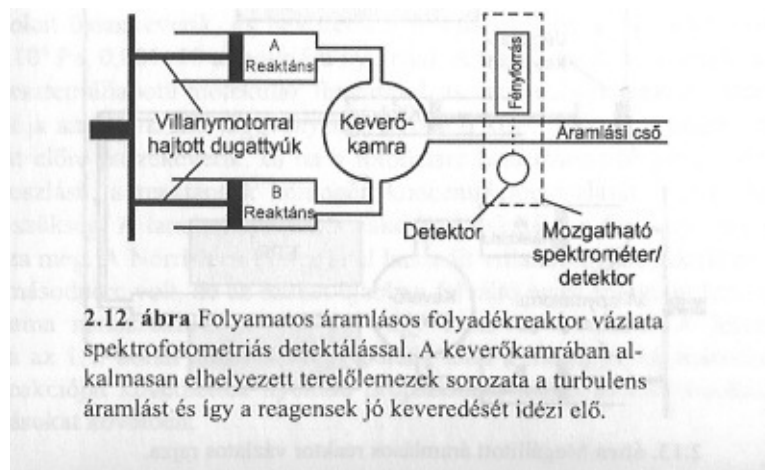
- elektromotoros erő
- optikai tulajdonságok
 - törésmutató
 - optikai forgatóképesség
 - fényelnyelés (abszorbancia) mérése.

Gyors reakciók vizsgálati módszerei

A reakció indítása és a koncentráció-változás detektálása is súlyos probléma.

Példa: folyamatos és megállított áramlásos folyadékreaktorok

ÁBRA: Pilling-Seakins 2.12, 2.13

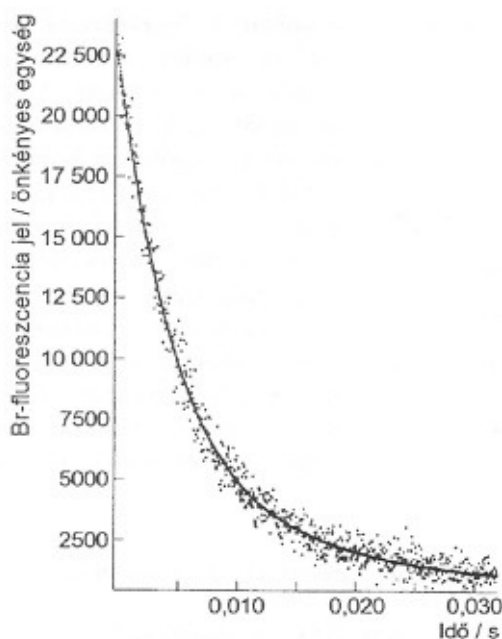


2.13. ábra Megállított áramlásos reaktor vázlatos rajza.

Másik példa: Mind a reakciók indításában, mind a detektálásban ma már kulcsfontosságú a lézerek alkalmazása.

A villanófény fotólízis módszerében a reakció indítása és a termékek detektálása is történhet lézerekkel. Megfelelő nagy intenzitású fényimpulzus váltja ki a reakciót, majd a reakció elindításától eltelt idő függvényében egy detektáló lézerimpulzus villanásával, s az impulzus által kiváltott abszorbancia, vagy fluoreszcencia jelenségével detektáljuk a reakció előre haladását.

Példa: Pilling-Seakins 2.17.



2.17. **ábra** Brómatomok jellegzetes rezonancia-fluoreszcencia-lecsengési görbéje, szilánfelesleg jelenlétében. A gyors fordított irányú reakció ($\text{HBr} + \text{SiH}_3$) miatt a lecsengés nem egyszerű exponenciális folyamat. A lecsengési görbe vizsgálatával mind az oda-, mind a visszafelé irányuló reakció sebességi együtthatója meghatározható (1.7. alfejezet), amiből kiszámítható a $\Delta H_f(\text{SiH}_3)$.

Lézer: nagy intenzitású, koherens fény.

(Laser: light amplification by stimulated emission of radiation).

A mérési eredmények értékelése, a reakciósebességi egyenlet felállítása

Két meghatározandó mennyiség:

- reakciósebességi együttható meghatározása
- reakciórend meghatározása

Általában a két tényező meghatározása párhuzamosan történik.

A. k meghatározása az integrális sebességi egyenletek segítségével

- numerikus helyettesítés, átlagolás
- integrált egyenlet ábrázolása

B. a reakciórend meghatározása

- integrált sebességi egyenletek módszere
 - k számolása, állandó?
 - grafikus ábrázolás, egyenes?
- Felezési idők módszere:
 - a felezési idő fenn kapott összefüggéséből kiindulva

$$t_{1/2} = \frac{2^{r-1} - 1}{(r-1)kc_{A,0}^{r-1}}$$

majd linearizálva:

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{r-1} - 1}{(r-1)k} - (r-1) \ln c_{A,0}.$$

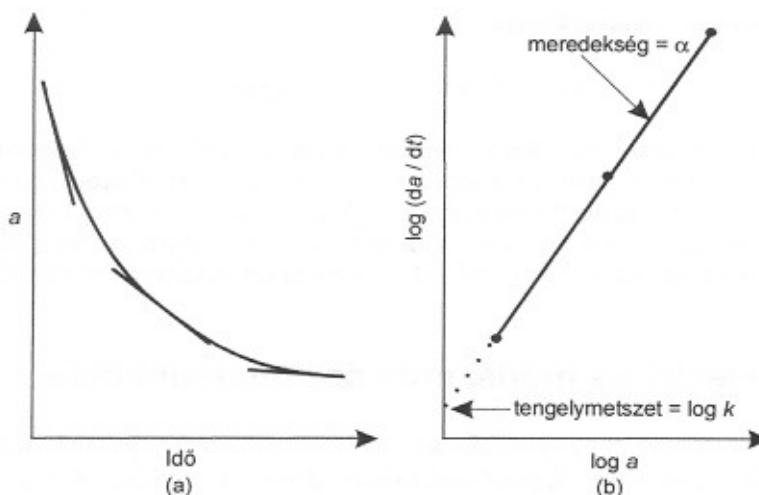
Különböző kiindulási koncentrációk mellett mérve a felezési időt, a kiindulási koncentráció logaritmusának függvényében ábrázolva a felezési idő logaritmusát egyenest kapunk! Az egyenes meredeksége $(r-1)$.

- van't Hoff módszer

o a reakciósebességi egyenlet logaritmálásával:

$$-\frac{dc_t}{dt} = kc_t^r \quad \text{és} \quad \lg\left(-\frac{dc}{dt}\right) = \lg k + r \lg c_t$$

ÁBRA: Pilling-Seakins 1.8.



1.8. ábra (a) A reakciósebességet megbecsülhetjük a koncentráció–idő görbéhez húzott érintők meredekségével. (b) A reakciósebességek a hozzájuk tartozó $\log a$ függvényében egy egyenes mentén helyezkednek el, melynek meredeksége α . Figyeljük meg, hogy az y tengely metszete megfelel $\log k$ értékének (E 18).

A kapott egyenes ábrázolása után a reakciórendet az egyenes meredeksége adja, míg a reakciósebességi együtthatót a tengelymetszetből kaphatjuk.

Részrend meghatározásra alkalmas módszerek

- Kezdeti sebesség módszere
- Pszeudozérusrend-módszer