

REAKCIÓKINETIKA

ELEMI REAKCIÓK – ÖSSZETETT REAKCIÓK

Egyszerű modellek

1. Párhuzamos (parallel) reakciók
2. Egyensúlyra vezető reakciók
3. Egymást követő (sorozatos, konszekutív) reakciók
4. Sorozatos reakció egyensúlyi lépéssel

Molekuláris modellek – reakciósebességi elméletek

1. Ütközési elmélet
2. Átmeneti állapot elmélet

Elemi és összetett reakciók: a modellek alkalmazása

1. Unimolekulás reakciók
2. Bimolekulás reakciók
3. Trimolekulás reakciók
4. Gyökreakciók
5. Harmadrendű reakciók
6. Enzimkinetika
7. Katalitikus reakciók
8. Oszcillációs reakciók
9. Láncreakciók, robbanások, égési reakciók
10. Oldatfázisú reakciók
11. Felületi (heterogén) reakciók
12. Fotokémiai reakciók

ELEMI REAKCIÓK – EGYSZERŰ MODELLEK

Elemi reakciók: a reakciók ezen egyszerű, elemi reakciók sorozatán keresztül játszódhatnak le.

Molekularitás: a reakciókat molekuláris ütközések váltják ki. Az ütközésben részt vevő molekulák számát (melyek az ún. átmeneti komplexet alkotják) az elemi reakció molekularitásának nevezzük.

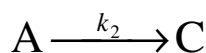
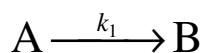
Unimolekulás – bimolekulás – trimolekulás reakciók

Molekularitás – rendűség

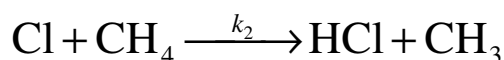
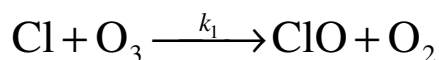
Elemi reakciók csatolási módjai – összetett reakciók modelljei

Párhuzamos (parallel) reakciók

Általános formája:



Gyakorlati példa: a kloro-fluoro-karbonokból (CFC) UV-fény hatására képződő Cl atomok reakciója ózonnal vagy metánnal:



A fenti (egyszerűbb, unimolekulás, elsőrendű) reakciórendszer sebességi egyenletére:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1[\text{A}]$$

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_2[\text{A}].$$

Összeadás után:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = (k_1 + k_2)[\text{A}]$$

A $k_1 + k_2 = k$ összefüggés rávilágít arra, hogy a teljes reakció elsőrendű kinetika szerint k sebességi állandóval zajlik.

Ezek szerint A koncentrációjának változása megadható a korábbi összefüggésünk segítségével:

$$c_{A,t} = c_{A,0} \exp(-(k_1 + k_2)t) = c_{A,0} \exp(-kt).$$

Hogyan változik B és C koncentrációja az időben?

B koncentrációjának időfüggését leíró differenciálegyenlet:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A$$

Behelyettesítve A időfüggését:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_{A,0} \exp(-(k_1 + k_2)t).$$

A változók szeparálásával és az integrálással:

$$\int_{c_{B,0}}^{c_{B,t}} dc_B = \int_0^t k_1 c_{A,0} \exp(-(k_1 + k_2)t) dt.$$

Az integrálás eredménye:

$$c_{B,t} - c_{B,0} = k_1 c_{A,0} \left[\frac{-\exp(-(k_1 + k_2)t)}{(k_1 + k_2)} \right]_0^t,$$

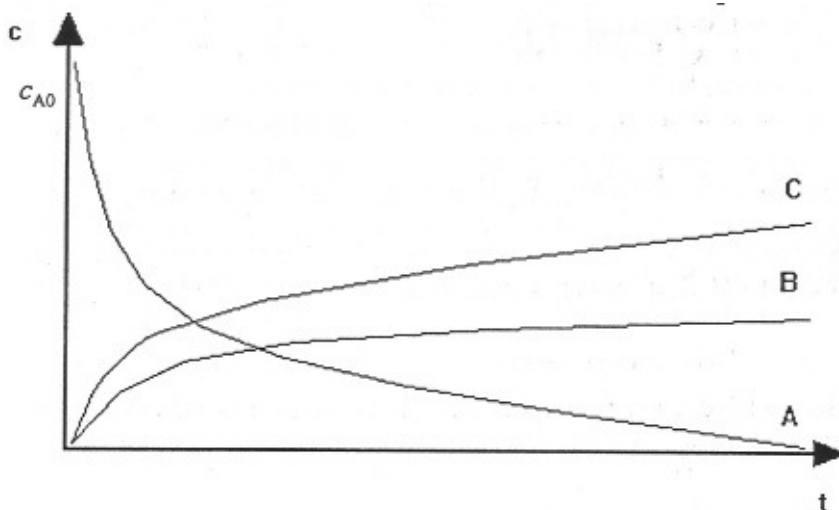
melyből:

$$c_{B,t} - c_{B,0} = \frac{k_1}{(k_1 + k_2)} c_{A,0} (1 - \exp(-(k_1 + k_2)t)).$$

Hasonlóképpen C koncentrációjára:

$$c_{C,t} - c_{C,0} = \frac{k_2}{(k_1 + k_2)} c_{A,0} (1 - \exp(-(k_1 + k_2)t)).$$

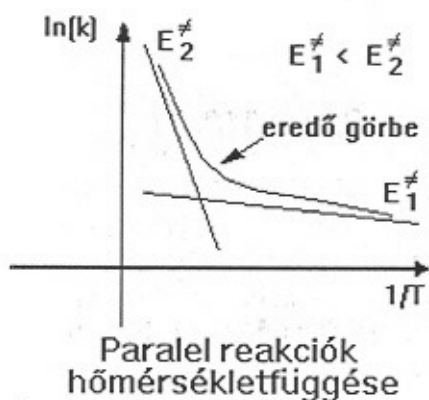
ÁBRA: RM. 8.2.



Megjegyzés:

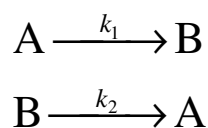
1. A c_B/c_C termékarányt az egyes lépések sebességi állandóinak aránya határozza meg.
2. Ha az egyik sebességi állandó sokkal nagyobb, mint a másik, akkor a nagyobbhoz tartozó termék képződik túlnyomórészt. (A nagyobb sebességi állandóval jellemzett reakciót kevésbé gátoltnak nevezzük, a kisebb sebességi állandóval jellemzett reakciót gátoltabbnak nevezzük.)
3. Párhuzamos reakciók esetén a kevésbé gátolt reakció sebessége dominál a bruttó reakció sebességében.
4. Parallel reakciók hőmérsékletfüggését a kevésbé gátolt sebessége határozza meg. Azonban a gátoltság csak a sebességi állandók relációját jelenti, nem pedig az aktiválási energia nagyságát!

Példa: RM. 8.13.



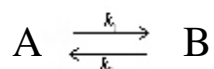
Egyensúlyra vezető reakciók

Általános formája:

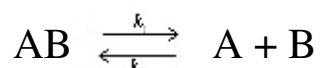


Példák:

1. izomerizációs reakciók



2. bomlási reakciók (ammónia szintézise)



A 1. példát vizsgáljuk meg!

A bomlás sebessége:

$$v_1 = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

A visszaalakulás sebessége:

$$v_2 = -\frac{dc_B}{dt} = k_2 c_B .$$

A bruttó sebesség:

$$v = v_1 - v_2 = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B .$$

Egyensúlyban $v_1 = v_2$, s ezért

$$0 = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_{A,ES} - k_2 c_{B,ES} .$$

Az egyenletből tehát:

$$k_1 c_{A,ES} = k_2 c_{B,ES} ,$$

vagy a jól ismert formában:

$$\frac{c_{B,ES}}{c_{A,ES}} = \frac{k_1}{k_2} = K .$$

Üzenet: egy termodinamikai mennyiség (egyensúlyi állandó) és két kinetikai mennyiség (sebességi együtthatók) összekapcsolása!

A koncentrációk időbeli változását a differenciálegyenlet megoldásával kaphatjuk meg. Induljunk ki tiszta A anyagból, melynek koncentrációja $c_{A,0}$. Ebből következik, hogy $c_{A,t} + c_{B,t} = c_{A,0}$.

$$-\frac{dc_{A,t}}{dt} = k_1 c_{A,t} - k_2 c_{B,t} = k_1 c_{A,t} - k_2 (c_{A,0} - c_{A,t}) .$$

Átalakítva:

$$\frac{dc_{A,t}}{dt} = -(k_1 + k_2) c_{A,t} + k_2 c_{A,0} .$$

Átrendezés után változócsereét hajtunk végre:

$$-\frac{1}{(k_1 + k_2)} \frac{dc_{A,t}}{dt} = c_{A,t} - \frac{k_2}{(k_1 + k_2)} c_{A,0} .$$

Legyen

$$x_t = c_{A,t} - \frac{k_2}{(k_1 + k_2)} c_{A,0} .$$

Ekkor az egyenlet:

$$-\frac{1}{(k_1 + k_2)} \frac{dx_t}{dt} = x_t .$$

Ez egy elsőrendű kinetikai egyenlet, melynek megoldása:

$$x_t = x_0 \exp(-(k_1 + k_2)t) .$$

Behelyettesítve x_0 és x_t értékét:

$$c_{A,t} - \frac{k_2}{(k_1 + k_2)} c_{A,0} = \left[c_{A,0} - \frac{k_2}{(k_1 + k_2)} c_{A,0} \right] \exp(-(k_1 + k_2)t),$$

melyből átrendezés után kapjuk:

$$c_{A,t} = \frac{k_2}{(k_1 + k_2)} c_{A,0} + \left[\frac{k_1}{(k_1 + k_2)} c_{A,0} \right] \exp(-(k_1 + k_2)t).$$

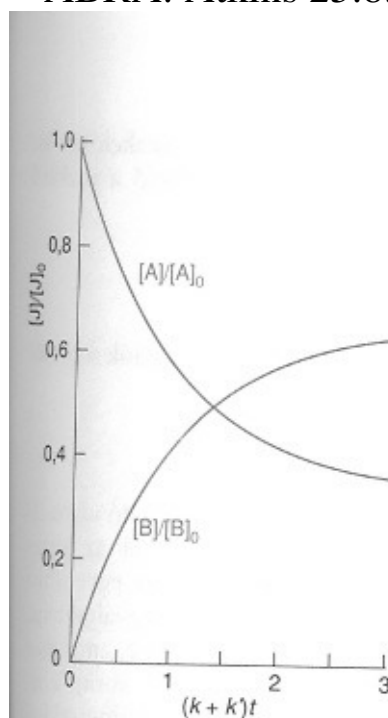
Az egyenlet aszimptotikus megoldása ($t \rightarrow \infty$):

$$c_{A,ES} = \frac{k_2}{(k_1 + k_2)} c_{A,0},$$

és

$$c_{B,ES} = c_{A,0} - c_{A,ES} = \frac{k_1}{(k_1 + k_2)} c_{A,0}$$

ÁBRA: Atkins 25.8.



25.8. ábra A koncentrációk időbeli változása az egyensúlyra vezető, és mindkét irányban elsőrendű $A \rightleftharpoons B$ reakcióban. A számítást a (19) egyenlet alapján végeztük úgy, hogy $k = 2k'$.

Egymást követő (sorozatos, konszekutív) reakciók

Általános formája:



Példa: radioaktív bomlási sorok

A sebességi egyenletek:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B .$$

A kezelést egyszerűsíti, ha feltételezzük, hogy kezdetben csak A anyag van jelen, $c_{A,0}$ koncentrációban. Ezek szerint A elsőrendű kinetika szerint bomlik:

$$c_{A,t} = c_{A,0} \exp(-k_1 t) .$$

Ezt az egyenletet a második sebességi egyenletbe helyettesítjük:

$$\frac{dc_{B,t}}{dt} = k_1 c_{A,0} \exp(-k_1 t) - k_2 c_{B,t} .$$

Ez egy nem-szeperálható, inhomogén differenciálegyenlet. Megoldásának egy lehetséges módja az integrálási konstans variálásának Lagrange-féle módszere (ld. Riedel Miklós-jegyzetben).

Az eredmény:

$$c_{B,t} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] c_{A,0} .$$

A termék (C) koncentrációját a mérlegegyenletből vezethetjük le:

$$c_{C,t} = c_{A,0} - c_{A,t} - c_{B,t} ,$$

amiből

$$c_{C,t} = \left[1 + \frac{k_1 \exp(-k_2 t) - k_2 \exp(-k_1 t)}{k_2 - k_1} \right] c_{A,0}$$

Diszkusszió:

1. ha $k_1 \gg k_2$:

Az A anyag koncentrációja igen hamar zérus lesz, a másik két komponensre pedig:

$$c_{B,t} = c_{A,0} \exp(-k_2 t)$$

$$c_{C,t} = c_{A,0} (1 - \exp(-k_2 t))$$

2. ha $k_1 \ll k_2$:

Hosszan elnyújtott kvázi-stacionárius (steady-state) állapot áll be, B koncentrációja alig változik az időben. Ekkor:

$$c_{A,t} = c_{A,0} \exp(-k_1 t)$$

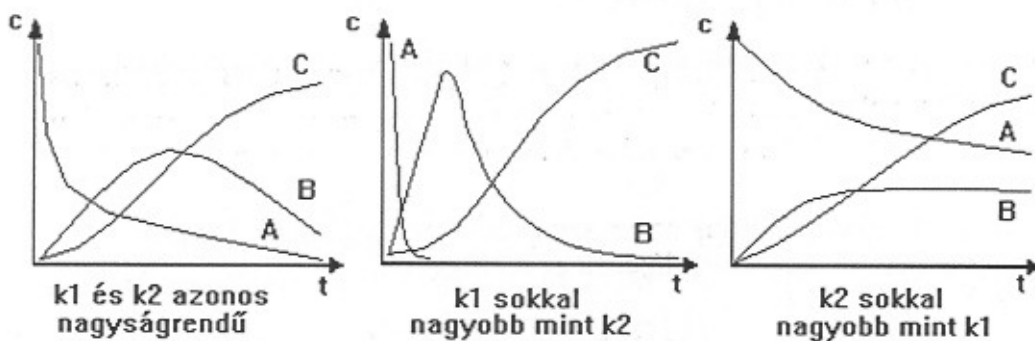
$$c_{B,t} = c_{A,0} \frac{k_1}{k_2} \exp(-k_1 t)$$

$$c_{C,t} = c_{A,0} (1 - \exp(-k_1 t))$$

3. Mindkét fenti esetben, a gátoltabb (kisebb sebességi állandóval rendelkező) részfolyamat szabja meg az eredő sebességet! Ez a fordítottja annak, amit a párhuzamos reakciók esetén láttunk.

4. Szemléltetés.

ÁBRA: RM. 8.3.



5. A B közttermék koncentrációjának maximuma meghatározható a B koncentrációjának időfüggését megadó egyenlet deriválásából, s a derivált nullával történő egyenlővé tételéből.
6. B koncentráció maximumának környékén stacionárius állapot jön létre, azaz

$$k_1 c_A = k_2 c_B.$$

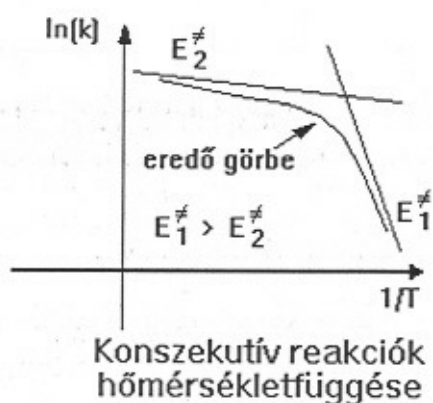
Ebben az állapotban tehát a közttermék koncentrációváltozási sebessége közelítőleg nulla,

$$\frac{dc_{B,t}}{dt} \approx 0.$$

Ez a Bodenstein-elv. A Bodenstein-elvet igen gyakran alkalmazzák bonyolult reakciómechanizmusok egyszerűsítésére steady-state közelítés néven.

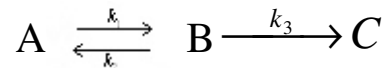
7. Korszekutív reakciók hőmérsékletfüggését a gátoltabb folyamat sebessége határozza meg. Azonban a gátoltság csak a sebességi állandók relációját jelenti, nem pedig az aktiválási energia nagyságát!

ÁBRA RM. 8.13.



Konszekutív reakciók reverzibilis első lépéssel

Általános formája:



Két fontos esetet vizsgálunk.

1. $k_1, k_2 \gg k_3$: előegyensúly

C keletkezésére B-ből:

$$\frac{dc_{C,t}}{dt} = k_3 c_B$$

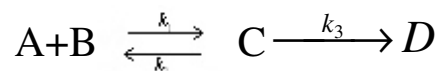
Ekkor azonban B koncentrációját, ami a gyorsan beálló egyensúly miatt az egyensúlyi koncentráció, csak alig befolyásolja a bomlási reakció. Így B koncentrációja felírható az egyensúlyra vezető reakciók összefüggéseivel:

$$\frac{c_{B,ES}}{c_{A,ES}} = \frac{k_1}{k_2}$$

Ebből a sebességi egyenlet alakja:

$$\frac{dc_{C,t}}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_{A,ES} \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} c_A$$

Elsőrendű kinetikát mutat a reakció. Hasonlóképpen megmutatható, hogy a



reakció esetén másodrendű kinetikát észlelünk:

$$\frac{dc_{D,t}}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_{A,ES} c_{B,ES} \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} c_A c_B$$

Fontos szerep: átmeneti állapot elmélet.

2. A második reakcióra ne hanyagoljuk el C-nek D-vé való alakulása sebességét!

A sebességi egyenletek:

$$\frac{dc_{D,t}}{dt} = k_3 c_{C,t}$$

$$\frac{dc_{C,t}}{dt} = k_1 c_{A,t} c_{B,t} - k_2 c_{C,t} - k_3 c_{C,t}$$

Bonyolult egyenlet! Egyszerűsítésképpen alkalmazzuk a steady-state közelítést a második egyenletünkre:

$$\frac{dc_{C,t}}{dt} = k_1 c_{A,t} c_{B,t} - k_2 c_{C,t} - k_3 c_{C,t} \approx 0,$$

amiből

$$c_{C,t} = \frac{k_1}{k_2 + k_3} c_{A,t} c_{B,t}.$$

A termék (D) képződésének sebességét leíró egyenletbe helyettesítéssel:

$$\frac{dc_{D,t}}{dt} = \frac{k_3 k_1}{k_2 + k_3} c_{A,t} c_{B,t}.$$

Mikor alkalmazható? Ha stacionárius állapot alakul ki a köztitermékekre. Ez akkor lehetséges, ha C lassan képződik, a legátoltabb folyamatban, és gyorsan elbomlik (vagy visszaalakul a reaktánsokká).

Vagyis: $k_1 \ll k_2, k_3$

Érdemes észrevenni, hogy a D-re vonatkozó egyenlet az 1. eset egyenletébe megy át, ha $k_2 \gg k_3$.

Fontos szerep: enzimkinetika.