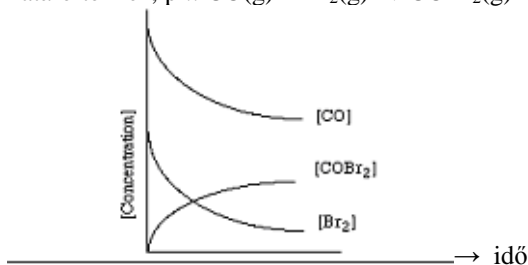


V. A reakciókinetika alapjai

V.1. Reakciósebesség és reakciórend

Kvalitatív megfontolások: tapasztaljuk, hogy vannak lassú, gyors, pillanatszerű, stb. reakciók. Hogyan fejezhetjük ezt ki pontosabban? Gyakori félreértésre vezet a kérdés: „mennyi idő alatt játszódik le egy reakció?” Elvileg a kérdés maga helytelen, mert a reakció „vége” nem jól definiált, a koncentrációk aszimptotikusan tartanak egy határértékhez, pl.: $\text{CO(g)} + \text{Br}_2\text{(g)} \rightarrow \text{COBr}_2\text{(g)}$



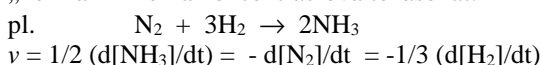
Az is világos, hogy a reakció lefolyása alatt a sebesség folyamatosan változik. Általánosságban, mitől függ? Jellemző az adott reakcióra; és befolyásolja: Koncentrációk (!), hőmérséklet, katalizátor.

Most kvantitatíve is ragadjuk meg a sebesség fogalmát (mint a mechanikában):

Legyen a legegyszerűbb példa: $A \rightarrow P$
a sebességet mérhetjük P keletkezéséből vagy A fogyásából (negatív előjel):

$$v = d[P]/dt = -d[A]/dt$$

Általánosabban, a sztöchiometriai együtthatókkal „normálni” kell a koncentrációváltozásokat:



(Így bármelyiket választottuk, a számérték nem változik).

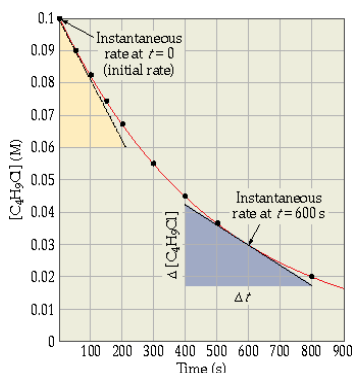
Általános megfogalmazás tehát, a reakciósebesség definíciója:

$$v = 1/\nu_j (d[J]/dt)$$

ahol ν_j előjeles együttható

Hogyan mérjük a sebességet? Alkalmasan választott komponens koncentrációjának változását kell követni analitikai módszerrel; a koncentrációk időbeli változása az adott reakcióra jellemző.

A $c(t)$ függvény deriváltja adott t-nél a sebesség, mely tehát maga is pillanatról-pillanatra változik!:



Reakciórend: legegyszerűbb eset $A \rightarrow P$

$$v = k [A]^x$$

Szavakban: a sebesség itt $[A]$ x-edik hatványával arányos, az arányossági tényező a **k sebességi állandó**; x a reakció „rend”-je. k az adott reakcióra jellemző, NEM függ a koncentrációtól - de függ persze a hőmérséklettől.

Speciálisan, ha $x=1$, a reakció elsőrendű. Például:

ciklopropán \rightarrow propén $v = k[\text{ciklopropán}]$.

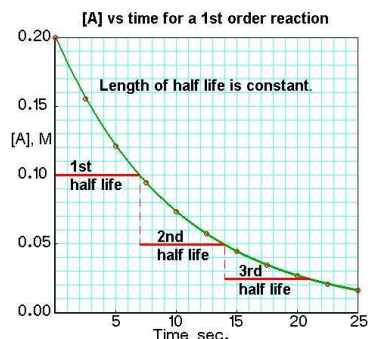
Ilyenkor: $c(t) = c_0 \exp(-kt)$ exponenciális csökkenés.

{Ellenőrizzük: $v = -dc/dt = -c_0(-k)\exp(-kt) = kc$ }

Egy elsőrendű reakció célszerűen jellemezhető a felezési idő fogalmával: $(c/c_0) = 1/2 \Rightarrow \ln(1/2) = -kt_{1/2}$

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

Fontos, tipikus elsőrendű reakció: **radioaktív bomlás**. (Izotópok „felezési ideje”).



A koncentráció időbeli változása 1.rendű reakcióban

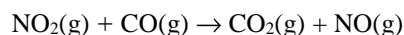
Általános, $c_A A + c_B B + c_C C + \dots$ alakú reakcióra:

$$v = k [A]^x [B]^y [C]^z \dots$$

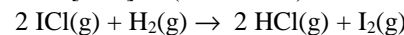
Itt az egyes komponensekre a reakciórend x, y, z.

Bruttó reakciórend, a reakció egészére $r = x+y+z$;

A reakciórend akár törtszám is lehet(!), elemi részreakciók határozzák meg, a sztöchiometriai együtthatóhoz általában semmi köze! Pl.:



$$v = k[\text{NO}_2]^2 \quad (T < 225^\circ\text{C})$$



$$v = k[\text{ICl}] [\text{H}_2]$$

Vizsgáljunk konkrét adatokat a rendűség megállapításához!

1. példa: $2 \text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{NOBr}$ (nitrozil-bromid)

Kísélet sorszáma	Kezdeti Koncentrációk mol/L		Az NOBr képződésének sebessége induláskor, mol L ⁻¹ s ⁻¹
	NO	Br ₂	
1	0.10	0.10	12
2	0.10	0.20	24
3	0.10	0.30	36
4	0.20	0.10	48
5	0.30	0.10	108

forrás: Brady, example 19.2.

Fontos! A rendűség itt kivételesen megegyezik a sztöchiometriai együtthatókkal. De ez általában NEM igaz!

2. példa: $\text{R-Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{R-OH} + \text{Br}^-$

Kísélet sorszáma	Kezdeti Koncentrációk mol L ⁻¹		A t-BuOH képződésének sebessége induláskor, mol L ⁻¹ s ⁻¹
	t-BuBr	OH ⁻¹	
1	0.10	0.10	10x10 ⁻⁴
2	0.10	0.20	20x10 ⁻⁴
3	0.10	0.30	30x10 ⁻⁴
4	0.20	0.10	10x10 ⁻⁴
5	0.30	0.10	10x10 ⁻⁴

forrás: Brady, example 19.3.

Vizsgáljuk meg a fenti táblázatot, s ennek alapján írjuk be az eredményt! A rendűség

R-Br -re: ...

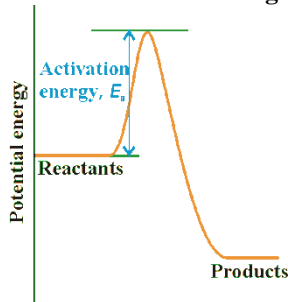
O-H -ra:

V.2. Ütközési elmélet, az Arrhenius-egyenlet.

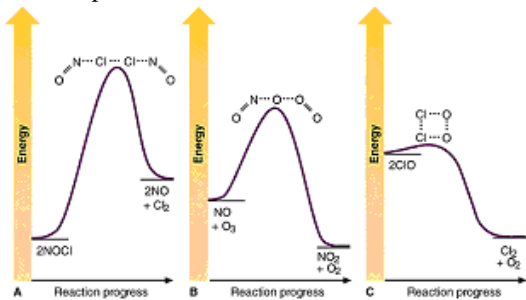
Katalízis

Kvalitatív megfontolások, először a fentiekhez.
 Reakcióhoz a molekuláknak találkozniuk kell \Rightarrow
 A sebesség függ persze a koncentrációktól (ld. fent).
 Pontosán hogyan függ: a mechanizmus határozza meg,
 általában nem ismerjük; tapasztalati a reakciórend
 fejezi ki (ld. fent): $v = k [A]^x [B]^y [C]^z$, k a seb. állandó.
 A reaktánsok ütköznek, de nem minden ütközés
 eredményes. Min múlik a siker?

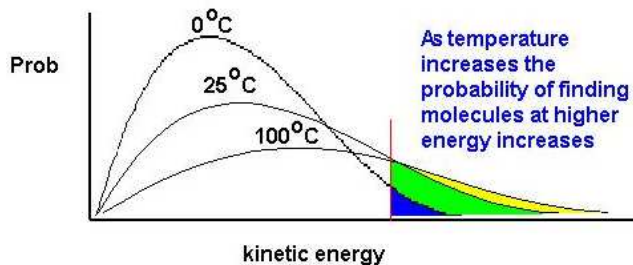
1. megfelelő energia legyen ahhoz, hogy a kémiai
 átalakulás létrejöhsen: **aktiválási energia**.



Konkrét példák:



A sebességet nyilván alapvetően befolyásolja, hogy a
 molekulák milyen hányada rendelkezik megfelelő
 többletenergiával. Emlékszünk, gázok esetében ez a
 Maxwell-Boltzmann-eloszlásból állapítható meg:

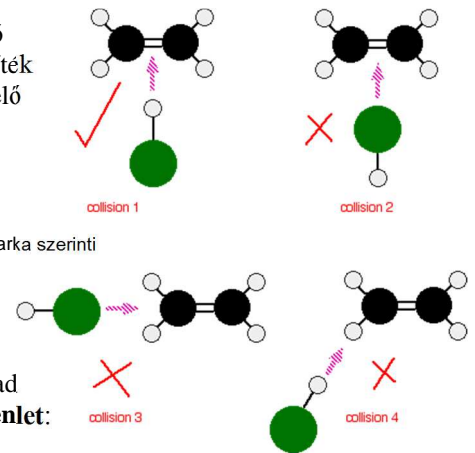


A görbe alatti terület a molekulák számával arányos. Az
 ábrán a függőleges vonal jelzi az aktiválási energiát. Az
 ettől jobbra eső terület aránya a teljes területhez
 (integrálás) méri az aktív molekulák hányadát. Követ-
 keztetés: a sebesség a T-vel gyorsan nő (kvanti: ld. alább).

2. Még az elegendő
 energia sem biztosíték
 a sikerhez: megfelelő
orientációban kell
 találkozniuk.

Pl.: etilén + sósav
 (addíció).

(csak az ábra bal felső sarka szerinti
 ütközés lehet sikeres).

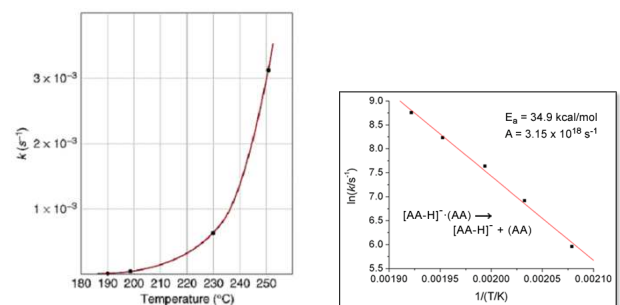


Kvantitatív leírást ad
 az **Arrhenius-egyenlet**:

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

E_a – aktiválási energia; A – „preexponenciális faktor”,
 vagy Arrhenius-paraméter.

A k sebességi állandó exponenciálisan nő T -vel; szokásos
 a logaritmikus ábrázolás is.

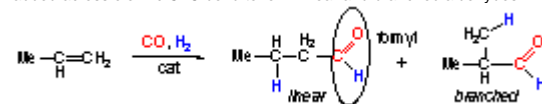


Katalízis: az aktivált komplex kialakításában vesz részt,
 E_a -t csökkenti. Figyelem!: akár exoterm, akár endoterm a
 reakció, a katalizátor mindenképp gyorsítja a reakciót (az
 egyensúlyi összetételt viszont NEM befolyásolja).

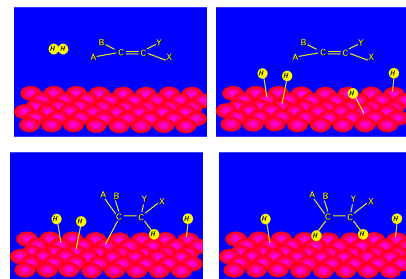
Homogén katalízis: reaktánsok és katalizátor egy oldatban.
 Katalizátor pl. sok koordinációs fémkomplex.

Példa: Hidroformilálás. (Katalizátor pl.: $\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_3$).

In the hydroformylation reaction hydrogen atom and formyl formed from H_2 and CO are
 added across olefinic $\text{C}=\text{C}$ bond to form linear and branched aldehydes.



Heterogén katalízis: gázmolekulák a szilárd katalizátor
 felületén fellazulva reagálnak. Pl. olefinek hidrogénezése:
<http://www.wou.edu/las/physci/ch334/lecture/lect16.htm>



Pl. a szén „cseppfolyósítása” : **Fischer-Tropsch** szintézis.

Lényege: $\text{CO} + \text{H}_2$ (szintézisgáz) \rightarrow szénhidrogén + víz

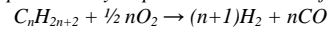
A szintézisgáz előállítás: pl. izzó szenen vízgőzt vezetnek át; vagy metán parciális égetése.

http://www.eurekalert.org/pub_releases/2005-12/m-tro121405.php

*Because of the decreasing availability of oil, interest has been renewed world-wide in the production of liquid hydrocarbons from carbon monoxide and hydrogen using metal catalysts, also known as Fischer-Tropsch Synthesis. ... In 1925, Professor Franz **Fischer**, founding director of the Kaiser-Wilhelm Institute of Coal Research in Mülheim an der Ruhr, and his head of department, Dr Hans **Tropsch**, applied for a patent describing a process to produce liquid hydrocarbons from carbon monoxide gas and hydrogen using metal catalysts.*

Wikipedia: The Fischer-Tropsch process is a catalyzed chemical reaction in which carbon monoxide and hydrogen are converted into liquid hydrocarbons of various forms. Typical catalysts used are based on iron and cobalt. The principal purpose of this process is to produce a synthetic petroleum substitute, typically from coal or natural gas. The original Fischer-Tropsch process is described by the following chemical equation: $(2n+1)\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$

The initial reactants in the above reaction (i.e. CO and H₂) can be produced by ... partial combustion of a hydrocarbon:



for example (when n=1), methane (in the case of gas to liquids applications): $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{CO}$

or by the gasification of coal or biomass: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$

The mixture of carbon monoxide and hydrogen is called synthesis gas or syngas.