

## REAKCIÓKINETIKA ÉS REAKCIÓMECHANIZMUSOK TANA

A reakciókinetika tárgyalásának szintjei:

- I. FORMÁLIS REAKCIÓKINETIKA  
makroszkópikus szint – matematikai leírás
- II. REAKCIÓMECHANIZMUSOK TANA  
molekuláris – értelmező szint (mechanizmusok)
- III. A REAKCIÓSEBESSÉG ELMÉLETEI  
Arrhenius-, ütközési- és aktivált komplex elmélet
- IV. VÁLOGATOTT TÉMAKÖRÖK
- V. HETEROGÉN REAKCIÓK

1

## BEVEZETŐ – RENDSZEREZÉS

### A reakciókinetika története:

- 1850 *Wilhelmy*: cukorinverzió vizsgálata
- 188X *van't Hoff*: sebességi egyenletek
- 189X *Berzelius*: katalízis
- 189X *Arrhenius*: a  $k = f(T)$  kapcsolat egyenlete
- 1918 *McLewis*: ütközési elmélet
- 193X *Eyring-Polányi*: aktivált komplex elmélete
- számos (tíznel több) Nobel-díj mutatja a reakciókinetika elméleti és gyakorlati jelentőségét.

2

## I. (FORMÁLIS) REAKCIÓKINETIKA

- A reakciósebesség fogalma
- A sebességmérés kísérleti módszerei
  - a reakció iniciálása és követése
  - szakaszos és folyamatos követési eljárások
  - lassú és gyors reakciók vizsgálata
- A vizsgált rendszerek típusai, körülményei:
  - fázisok száma szerint: homogén (g, l, s) vagy heterogén (g/l, g/s, l/s, ...)
  - zárt és nyílt (lombik-, tank- és csőreaktor)
  - izoterm és adiabatikus körülmények (exoterm és endoterm sajátságok)
  - a homogenitás (keverés) kérdése, jelentősége

3

## I. (FORMÁLIS) REAKCIÓKINETIKA

- Sebességi egyenlet, sebesség, rendűség, sebességi együttható (sebességi állandó) fogalma
  - A  $v = f(c)$  kapcsolat, mért és számított  $c = f(t)$  görbék
  - A sebességi egyenlet analitikus és numerikus integrálása
  - A felezési idő ( $t_{1/2}$ ) fogalma
  - Egytagú sebességi egyenletek és kezelésük:
    - első-, másod- és harmadrendű példák
  - Többtagú sebesség egyenletek:
    - megfordítható, párhuzamos- és sorozatreakciók
  - A *gyors előegyensúly* és a *steady-state* közelítés, a sebesség-meghatározó lépés fogalma

4

## I. (FORMÁLIS) REAKCIÓKINETIKA

- **A reakciósebesség vizsgálata előtt tisztázandó:**
  - a reakció sztöchiometriai egyenlete,
  - mi a reaktáns (A, B, ...), mi a termék (P, ...),
  - van-e köztitermék (I) – [vs. aktivált komplex].
- **A formális reakciókinetikai vizsgálatok után, a sztöchiometriai és a sebességi egyenlet alapján állapítjuk meg a reakció mechanizmusát.**

5

## A reakciósebesség fogalma

- Anyagmennyiség-változás/idő (nyílt rendszer)
  - $v_n = dn/dt$   $v_n$  mértékegysége: mol s<sup>-1</sup>
- Koncentrációváltozás/idő (zárt rendszer,  $V = \text{áll.}$ )
  - $v_c = dc/dt$   $v_c$  mértékegysége: mol dm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>
  - Általában:  $v = \frac{1}{\nu_j} \cdot \frac{d[J]}{dt}$ , ahol  $\nu_j$ : a J anyag (előjeles) sztöchiometriai száma
  - Konkrétan egy  $A + 2B \rightarrow P$  reakcióra:  $v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$
  - Egyszerűbben:  $v = d\xi/dt$ , ahol  $\xi$  a makroszkópikus reakciókoordináta:  $0 < \xi < 1$  (lesz egy molekuláris reakciókoordináta is!)

6

### A reakciósebesség értelmezése – grafikus megjelenítéssel

- Sebességi egyenlet:  
 $v = dc/dt = k[A]^a[B]^b[C]^c \dots$ 
  - reaktánsra:  $dc/dt$  negatív
  - termékre:  $dc/dt$  pozitív
- A  $c - t$  (azaz  $c = f(t)$ ) kísérleti görbék meredekségéből (azaz érintőjéből) így határozzuk meg a sebességet egy adott  $t$  időpontban – (pl.  $t_0$ -nál) vagy egy adott  $c$  koncentrációnál.

### Kísérleti módszerek

#### A sebességmérés kísérleti módszerei

- kettős feladat: a reakció **iniciálása** és **követése**
  - Iniciálás:**
    - oldatok összeöntése, keverése (s)
    - gyors keverési eljárások (ms)
    - gyors kibillentés egyensúlyból ( $\mu$ s, ns): relaxáció,
    - fotolízis
    - dinamikus NMR (cserefolyamatoknál)

### Kísérleti módszerek

#### A sebességmérés kísérleti módszerei

- kettős feladat: a reakció **iniciálása** és **követése**
  - Követés: Szakaszos követési módszerek:**
    - mintavétel, majd analízis (pl. titrálás)
    - koncentráció vs. idő pontokat kapunk
    - anyag- és időigényes módszer
  - Folyamatos követés:**
    - koncentrációval arányos jel rögzítése
    - fontos, hogy a mérés ne zavarja meg a reakciót!
    - mért jel típusa:
      - burkoló (bruttó) adatok:  $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $pH$ , ...
      - egy reaktánsra szelektív adatok:  $A_i$ ,  $\epsilon_{\text{max}}$ , optikai forgotás, NMR, ESR ...?

### Kísérleti módszerek

#### Speciális technikák gyors reakciók vizsgálatára:

- folyamatos áramlás (continuous flow)**
  - Működése:
  - Eredménye: koncentráció vs. idő görbe
  - Előnye:** ms keverési idő,
  - Hátránya:** nagy anyagigény.
- megállított áramlás (stopped flow)**
  - Működése:
  - Eredmény: koncentráció vs. idő görbe
  - Előnye:** ms keverési idő, kis anyagigény, sok ismétlés lehetősége.

### Kísérleti módszerek

- Relaxációs módszerek:** pl. hőmérsékletugrás ( $T$ -jump)
  - egyensúlyi rendszer gyors kibillentése  $T$ -ugrással, majd az új  $T$ -en az egyensúly elérésének követése.
  - M. Eigen: Nobel-díj (1967)
  - A  $T$ -jump működése:
    - iniciálás: kondenzátor kisütés
    - követés: spektrofotometria
  - Eredménye: koncentráció vs. idő görbe
  - Előnye:**  $\mu$ s – ns iniciálási idő, sok gyors ismétlés.
  - Hátránya:** csak egyensúlyi reakciók vizsgálhatók.
- Van még:  $p$ -jump,  $E$ -jump is.

### Kísérleti módszerek

- villanófényfotolízis (flash photolysis)**
  - Norrish és Porter (Nobel-díj, 1967)
  - fény által gerjesztett reaktánsok gyors reakciói
  - ns – s nagyságrendben
- dinamikus NMR-módszerek:**
  - egyensúlyi rendszerekben végbemenő gyors cserefolyamatok tanulmányozása,
  - pl. protoncsere, ligandumcsere, ...
- keresztvező molekulaszugarak (gáz-halmazállapotban):**
  - elemi reakciók vizsgálhatóak

Ma már a leggyorsabb kémiai reakció is mérhető!  
**Időtartomány:**  $10^{19}$  év – napok – percek – fs ( $10^{-15}$  s)

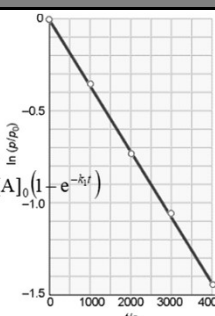
### Sebességi egyenlet

- $v = dc/dt = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma} \dots$ 
  - $v$ : reakciósebesség
  - $k$ : sebességi együttható (sebességi állandó?)
  - $\alpha, \beta, \gamma$ : rendűség (fogalma, értékei)
- A sebességi egyenlet:  $v - c$  (azaz  $v = f(c)$ ) kapcsolat, differenciálegyenlet
- A mérési eredmény:  $c - t$  görbék (adatpárok)
- A kapcsolat megteremtése: a differenciálegyenletet integráljuk (analitikusan vagy numerikusan)
- Az integrált formák és a mért adatok összehasonlítása alapján döntünk a reakciórendekről, majd kiszámoljuk a  $k$  érték(ek)et.

13

### Elsőrendű formálkinetika

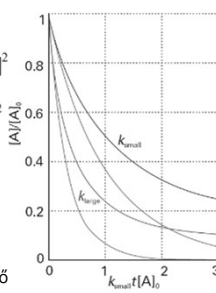
- Sztöchiometria:  $A \rightarrow P$  (a vissza-reakció elhanyagolható)
- Sebességi egyenlet:  $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$   
vagy:  $\frac{d[P]}{dt} = k_1[A]$
- Integrált alak:  $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$ ;  $[P] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$   
vagy:  $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t$
- Felezési idő:  $t_{1/2} = \ln 2 / k_1$ 
  - elsőrendű reakcióknál a felezési idő független a kezdeti koncentrációtól.



14

### Másodrendű formálkinetika I.

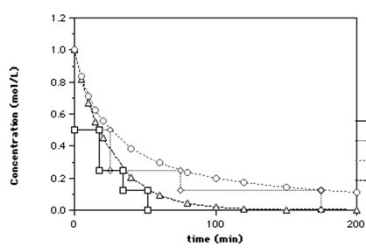
- Sztöchiometria:  $2A \rightarrow P$  (a vissza-reakció elhanyagolható)
- Sebességi egyenlet:  $-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2$   
vagy:  $\frac{d[P]}{dt} = k_2[A]^2$
- Integrált alak:  $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t$   
vagy:  $[A] = \frac{[A]_0}{1 + k_2 t [A]_0}$
- Felezési idő:  $t_{1/2} = 1 / (k_2 [A]_0)$ 
  - másodrendű reakcióknál a felezési idő függ a kezdeti koncentrációtól.



15

### Másodrendű formálkinetika I.

Concentration vs time data for first and second order reactions



16

### Másodrendű formálkinetika II.

- Sztöchiometria:  $A + B \rightarrow P$  (a vissza-reakció elhanyagolható)
- Sebességi egyenlet:  $-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B]$   
vagy:  $\frac{d[P]}{dt} = k_2[A][B]$
- Integrált alak:  $\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left( \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} \right) = k_2 t$   
gyakran az  $x$  átalakult mennyiséggel számolnak:  
 $x = [A]_0 - [A] = [B]_0 - [B] \rightarrow \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left( \frac{([B]_0 - x)[A]_0}{([A]_0 - x)[B]_0} \right) = k_2 t$

17

### Egyéb formálkinetika

#### Nulladrendű formálkinetika

- Sztöchiometria:  $A \rightarrow P$  (a vissza-reakció elhanyagolható)
- Sebességi egyenlet:  $-d[A]/dt = k_0$  vagy  $d[P]/dt = k_0$
- Integrált alak:  $[A] = [A]_0 - k_0 t$ 
  - a sebesség nem függ a reaktáns koncentrációjától (pl. felületi reakciók)

#### Harmadrendű formálkinetika

- Sztöchiometria:  $3A \rightarrow P$  vagy  $A + 2B \rightarrow P$  vagy  $A + B + C \rightarrow P$
- Sebességi egyenlet: értelemszerűen felírható
- Integrált alak: értelemszerűen felírható (bár nem túl egyszerű). Itt is érdemes bevezetni az  $x$  átalakult mennyiséget.

18

### Többtagú sebességi egyenletek: sorozatos (konzekutív) reakciók

- Sztöchiometria:  $A \xrightarrow{k_a} B \xrightarrow{k_b} P$
- Klasszikus példák: a radioaktív bomlássorok, pl:  
 $^{239}\text{U} \xrightarrow{23,5\text{perc}} ^{239}\text{Np} \xrightarrow{2,35\text{nap}} ^{239}\text{Pu}$
- A sebességi egyenlet komponensenként felírható:
 
$$-\frac{d[A]}{dt} = k_a[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_a[A] - k_b[B]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[B]$$

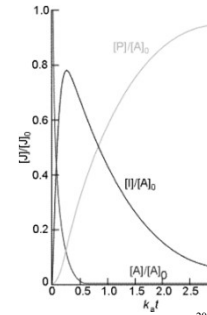
19

### Többtagú sebességi egyenletek: sorozatos (konzekutív) reakciók

- Integrált alakok:
  - reaktáns:** exponenciálisan csökken,  $[A] = [A]_0 e^{-k_a t}$
  - köztitermék:** maximumgörbe,  

$$[B] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0$$
  - végtermék:** S alakú görbe (vagy indukciós periódus),  

$$[P] = \left\{ 1 + \frac{k_a e^{-k_a t} - k_b e^{-k_b t}}{k_b - k_a} \right\} [A]_0$$



20

### Többtagú sebességi egyenletek: párhuzamos reakciók

- egyszerű rendszer (kezelése szinte magától adódik)
- Sztöchiometria:
 
$$A \xrightarrow{k_1} P_1 \quad \frac{d[P_1]}{dt} = k_1[A] \quad [P_1] = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + \dots + k_i} [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2 + \dots + k_i)t})$$

$$A \xrightarrow{k_2} P_2 \quad \frac{d[P_2]}{dt} = k_2[A] \quad [P_2] = \frac{k_2}{k_1 + k_2 + \dots + k_i} [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2 + \dots + k_i)t})$$
- $$A \xrightarrow{k_i} P_i \quad \frac{d[P_i]}{dt} = k_i[A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2 + \dots + k_i)[A] \quad [A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2 + \dots + k_i)t}$$
- Integrálva exponenciális (elsőrendű) formulákat kapunk.

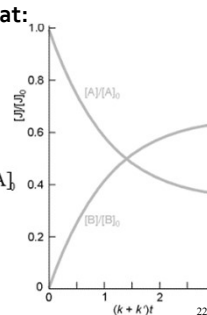
21

### Többtagú sebességi egyenletek: megfordítható reakciók

**Oda-vissza elsőrendű folyamat:**

- Sztöchiometria:  $A \rightleftharpoons B$
- Sebességi egyenlet:  

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B]$$
- Integrálva: 
$$[A] = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$
- Ezek a koncentráció – idő görbék is exponenciálisak.



22

### Többtagú sebességi egyenletek: megfordítható reakciók

**Oda-vissza másodrendű folyamat:**

- Sztöchiometria:  $A + B \rightleftharpoons C + D$
- Sebességi egyenlet:  

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2[A][B] + k_{-2}[C][D]$$
- Integrálva: ...
- Fontos tanulság: **egyensúlyban**  $d[A]/dt = 0$ , azaz az  $\rightleftharpoons$  sebességek azonosak:  $k_2[A][B] = k_{-2}[C][D]$ .  
 Ebből:  $\frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K_2$

23

### Többtagú sebességi egyenletek: összetett rendszerek

- analitikusan ritkán integrálhatók,
- ma numerikus integrálással megoldhatók.

Van két egyszerűsítő, jó közelítő módszer:

- a *steady state* állapot feltételezése,
- a *gyors előegyensúlyos* kezelés.

Mindkettő összetett kinetikai differenciálegyenlet-rendszerek megoldását teszi lehetővé.

- Nem egzakt módszerek, de gyakorlatilag „tökéletes” közelítések és nagyban segítik a rendszerek áttekintését, megértését.
- A két közelítés jóságát, alkalmazhatóságát a számított és mért eredmények egyezése dönti el.

24

### Steady state közelítés (Bodenstein-elv):

- Sztöchiometria:  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} P$
- Ha B nagyon reaktív, gyorsan elreagál, ezért  $[B]$  mindig nagyon kicsiny, azaz  $d[B]/dt \sim 0$ .
- Itt a sebesség-meghatározó lépés:  $A \rightarrow B$
- Differenciálegyenleteket egyszerűsítünk algebrai egyenletté!
- Példák: a reakciómechanizmusok tárgyalása során.

25

### Gyors előegyensúlyi közelítés:

- Sztöchiometria:  $A + B \rightarrow P$ , de megjelenik I köztitermék.
- ekkor:  $A + B \rightleftharpoons I \rightarrow P$  összevont formát írunk, ha az első egyensúly sokkal gyorsabb, mint az  $I \rightarrow P$
- A sebességmeghatározó lépés:  $I \rightarrow P$
- $[I]$  kifejezhető az „előegyensúly”-ból:
 
$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[I]}{[A][B]}$$
 azaz  $[I] = K_1[A][B]$
- mivel  $d[P]/dt = k_2[I]$ , az  $[I]$  behelyettesítésével:
 
$$\frac{d[P]}{dt} = k_{\text{exp}}[A][B], \text{ ahol } k_{\text{exp}} = k_2 K_1 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

26

### A sebességi egyenlet meghatározásának lépései:

Sebességi egyenlet:  $v = dc/dt = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$

1. Az egyes részrendek ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ) meghatározása
  - Lehetséges a részrendek összeadásával a **bruttó rend** megadása.
2. A  $k$  sebességi együttható (ki)számítása

27

### A sebességi egyenlet meghatározásának lépései:

Sebességi egyenlet:  $v = dc/dt = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$

1. **Az egyes részrendek ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ) meghatározása**
  - A. „próbatárgy” egyedi  $c - t$  görbékből. Ábrázoljuk a mért  $c - t$  pontpárokat:
    - ha 1. rend:  $\ln c - t$  (fél-logaritmikus formula)
    - ha 2. rend:  $1/c - t$  (reciprok formula) szerint egyenest kapunk.
    - Az egyszerű 1. illetve 2. rend gyakori eset, de közel sem általános, ezért „biztos” módszer szükséges.

28

### A sebességi egyenlet meghatározásának lépései:

Sebességi egyenlet:  $v = dc/dt = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$

1. **Az egyes részrendek ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ) meghatározása**
  - B. **van't Hoff módszere (kezdeti sebességek módszere):**
    - A sebességi egyenlet kezdeti értékekkel és logaritmalással:  $\lg v_0 = \lg k + \alpha \lg [A]_0 + \beta \lg [B]_0 + \gamma \lg [C]_0$
    - Vegyük  $[B]_0$ -t és  $[C]_0$ -t nagy feleslegben: ekkor  $[B] = [C] = \text{konstans}$  (pszeudo-nulladrend, lásd később).
    - Különböző  $[A]_0$  értékeknél mérjük a  $v_0$  értékeket, majd ábrázoljuk a  $\lg v_0 - \lg [A]_0$  párokat.
    - Az egyenes meredeksége az A reaktáns  $\alpha$  részrendje.

29

### A sebességi egyenlet meghatározásának lépései:

Sebességi egyenlet:  $v = dc/dt = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$

1. **Az egyes részrendek ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ) meghatározása**

A részrendek lehetnek:

  - kis pozitív egész számok (1, 2, 3)
  - nem igényelnek magyarázatot, ez a természetes
  - kis negatív egész számok (-1, -2, -3)
  - pl. gyors előegyensúlyos mechanizmus magyarázza
  - kis pozitív/negatív törtszámok (1/2, 3/2)
  - (pl. különböző rendű párhuzamos utak)
  - pl. dimer-bomlásos előegyensúly
  - pl. láncreakciók
  - vagy 0 (ez látszik, ilyenkor nem is kell ábrázolás)
  - pl. egyes előegyensúlyos esetekben (aceton jódosása)
  - pl. egyes felületi reakciókban, gyógyszerfelszívódásnál

30

### A sebességi egyenlet meghatározásának lépései:

Sebességi egyenlet:  $v = dc/dt = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma}$

- Az egyes részrendek ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ) meghatározása**

**B. van't Hoff módszere (kezdeti sebességek módszere):**

The following initial-rate data was obtained for the reaction:

$$2\text{NO}(g) + \text{Br}_2(g) \longrightarrow 2\text{NOBr}(g)$$

Trial	[NO] (M)	[Br <sub>2</sub> ] (M)	Rate (M·min <sup>-1</sup> )
1	1.0	1.0	$1.30 \times 10^{-7}$
2	2.0	1.0	$5.20 \times 10^{-7}$
3	1.0	2.0	$2.60 \times 10^{-7}$

**Figure 1.** Dependence of the initial rate on bromine at 25.0 °C on the initial concentration of NO shown in the form of a log-log plot. In these experiments, [Br<sub>2</sub>] was  $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  and [NO] =  $3.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . The least-squares slope of the line is 0.51 ± 0.01, which represents the order with respect to [NO].

### A sebességi egyenlet meghatározásának lépései:

Sebességi egyenlet:  $v = dc/dt = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma}$

- Az egyes részrendek ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ) meghatározása**
- A  $k$  sebességi együttható ( $k$ ) számítása**
  - a mért  $v$  sebességi értékekből ( $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) és a sebességi egyenlet alakjából a  $k$  érték(ek) numerikusan kiszámíthatók.
  - $k$  dimenziója:  $[k_1] = \text{s}^{-1}$ ,  $[k_2] = \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  stb.
  - A  $K$  egyensúlyi állandó az oda és vissza út  $k_+$  és  $k_-$  sebességi együtthatóinak hányadosaként adódik – numerikus értékben és dimenzionálisan (!) is:
 
$$K = k_+/k_-$$
  - Célszerű ezt más, független egyensúlyi mérésekből származó  $K$  értékekkel összevetni.