

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	

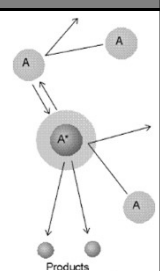
II. REAKCIÓMECHANIZMUSOK	
▪ kinetika	– mechanizmus viszonya
▪ kísérleti tény	– valószínű feltételezés
▪ egy van	– több feltételezés lehet
▪ „mesterség”	– „művészet”
▪ A mechanizmus és funkciója:	azon elemi reakciók összessége, amelyek magyarázzák
a)	a reakció bruttó sztöchiometriáját (ha vannak, a mért közttermékeket) és
b)	a kinetikai tapasztalatokat (a sebességi egyenletet).
▪ sebességi egyenlet	↔ mechanizmus

Az elemi reakció fogalma, sajátosságai:	
▪ Elemi reakció (elemi lépés):	kevés reaktáns átalakulása - kor max. 1–2 kötés hasad, max. 1–2 képződik egy aktivált komplexen keresztül. Az elemi reakció megfordítható!
▪ Az elemi reakciók típusai és sebességi egyenletük:	
▪ unimolekuláris	A → termék(ek)
▪ bimolekuláris (leggyakoribb)	A + B → termék(ek) vagy 2A → termék(ek)
▪ termolekuláris (van? - nincs?)	A + B + C vagy A + 2B vagy 3A → termék(ek).
▪ Itt a rendűség és a molekularitás azonos!	

A kinetikai tömeghatás törvénye:	
▪ Az elemi reakciók sztöchiometriai egyenletéből	következik a reakciósebességi egyenletük. Pl.:
▪ A → termék(ek)	$-d[A]/dt = k_1[A]$
▪ A ⇌ B	$-d[A]/dt = k_1[A] - k_{-1}[B]$
▪ A + B → termék(ek)	$-d[A]/dt = k_2[A][B]$
▪ 2A → termék(ek)	$-d[A]/dt = k_2[A]^2$
▪ A + B + C → termék(ek)	$-d[A]/dt = k_3[A][B][C]$
▪ A + 2B → termék(ek)	$-d[A]/dt = k_3[A][B]^2$
▪ Az elemi reakció mindig reverzibilis, csak a vissza irányú lépés hatása gyakran elhanyagolható.	

Unimolekuláris reakciók:	
▪ Egyetlen reaktáns van, ez alakul át termék(ek)é, pl. bomlás, izomerizáció, inverzió stb. (ciklopropán → propén, N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> → N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> ...)	
▪ Sztöchiometria:	A → P
▪ Sebességi egyenlet:	$d[P]/dt = k_{exp}[A]$
▪ Mechanizmus:	bimolekulás ütközéseket kell feltételezni. De hogyan vezet ez első rendhez?

Unimolekuláris reakciók:	
▪ Lindemann-Hinshelwood-mechanizmus:	
▪ A + A ⇌ A* + A	$k_1, \text{ill. } k_{-1}$
▪ A* → P	$k_2$
▪ A mechanizmusból vissza kell jutnunk a P termék keletkezésének kísérleti sebességi egyenletéhez.	
▪ A termékkepződés sebessége a mechanizmus alapján:	$d[P]/dt = k_2[A^*]$
▪ [A*] nem mérhető, viszont a mechanizmusból származtatható:	$d[A^*]/dt = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*]$
▪ Most alkalmazzuk a steady state elvet: [A*] igen kicsi és közel konstans, ezért $d[A^*]/dt = 0$ .	
▪ Az előző két pontot összevonva:	$k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*] = 0$
▪ Ezzel a nehézkes differenciálegyenletből könnyen kezelhető algebrai egyenletet kaptunk!	
▪ Ebből [A*] kifejezhető és a P keletkezési egyenletébe (d[P]/dt = k <sub>2</sub> [A*]) behelyettesíthető.	



$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_2 + k_{-1} [A]}$$

### Termolekuláris (harmadrendű) reakciók:

- Sztöchiometria:  $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$
- Kinetika:  $d[\text{NO}_2]/dt = k_{\text{exp}}[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$
- Mechanizmus:
  - Hármas ütközés.** Lehet-e? Ha nem:
  - Két bimolekuláris lépés:**
    - egy gyors előegyensúly:  $2 \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$ ,  $K_1 = [\text{N}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]^2$
    - majd a sebességhatározó lépés:  $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$
    - A termékképződés sebessége:  $\frac{1}{2} d[\text{NO}_2]/dt = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$ .  $[\text{N}_2\text{O}_2]$ -t az egyensúlyból kifejezve, majd átvezetve az előzőbe:  $d[\text{NO}_2]/dt = 2 k_2 K_1 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$ .
- A  $k_{\text{exp}} = k_2 K_1$  szorzat kinetikai úton nem bontható!
- A  $K_1$  csak külön egyensúlyi mérésből nyerhető.

### Termolekuláris (harmadrendű) reakciók:

- **Figyelem!** Lehet még további, azonos értékű mechanizmust is felírni ugyanazon tapasztalatok magyarázatára:
  - $\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} \cdot \text{O}_2$   $K' = [\text{NO} \cdot \text{O}_2]/[\text{NO}][\text{O}_2]$   
 $\text{NO} \cdot \text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow 2 \text{NO}_2$
  - Az értelemszerű lépések után az eredmény:  
 $\frac{1}{2} d[\text{NO}_2]/dt = k_2 [\text{NO} \cdot \text{O}_2][\text{NO}]$
  - Az  $[\text{NO} \cdot \text{O}_2]$  az egyensúlyból most is kifejezhető:  
 $\frac{1}{2} d[\text{NO}_2]/dt = k_2 K' [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$ . Ez a tapasztalati sebességi egyenlet.
- Kinetikai alapon nem lehet b) és c) között dönten.
- **Perdöntő**, ha valamelyik köztiterméket –  $\text{N}_2\text{O}_2$ -t vagy  $\text{NO} \cdot \text{O}_2$ -t – ki lehet mutatni (pl. spektrofotometrián).

### A magasabb részrendek értelmezése:

- Gyakori eset a  $\text{H}^+$ -re másod (sőt harmad)rend, pl.  
 $v = k_{\text{exp}}[\text{A}][\text{B}][\text{H}^+]^2$  A:  $\text{BrO}_3^-$ , B:  $\text{I}^-$
- ol type="a">
- A négyes ütközés teljesen kizárt.
- A lehetséges **mechanizmus**:
 

$\text{A} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AH}^+$	gyors protonálódási előegyensúly
$\text{AH}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AH}_2^{2+}$	ugyancsak gyors előegyensúly
$\text{B} + \text{AH}_2^{2+} \rightarrow \text{termékek}$	lassú sebesség-meghatározó lépés
- $[\text{AH}_2^{2+}]$  a két gyors előegyensúlyból kifejezhető:  
 $v = k_3 K_1 K_2 [\text{A}][\text{B}][\text{H}^+]^2$
- A  $k_{\text{exp}} = k_3 K_1 K_2$  szorzat kinetikai úton nem bontható fel.

### Negatív részrend és egyik értelmezése:

- Előfordul (a  $\text{H}^+$ -re)  $\ominus$ -másod (harmad)rend, pl.  
 $v = k'_{\text{exp}} [\text{AH}_2][\text{B}][\text{H}^+]^{-2}$   $\text{AH}_2$ : oxálsav
- ol type="a">
- A lehetséges **mechanizmus**: most a kétszer deprotonált reaktáns reagál a sebességhatározó lépésben.
 

$\text{AH}_2 \rightleftharpoons \text{AH}^- + \text{H}^+$	gyors deprotonálódási előegyensúly
$\text{AH}^- \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + \text{H}^+$	ugyancsak gyors előegyensúly
$\text{B} + \text{A}^{2-} \rightarrow \text{termékek}$	lassú sebesség-meghatározó lépés
- $[\text{A}^{2-}]$  a két gyors előegyensúlyból kifejezhető:  
 $v = k'_3 K'_1 K'_2 [\text{A}][\text{B}][\text{H}^+]^{-2}$
- A  $k'_{\text{exp}} = k'_3 K'_1 K'_2$  szorzat kinetikai úton ugyancsak nem bontható fel.

### Nulla részrend és egyik értelmezése:

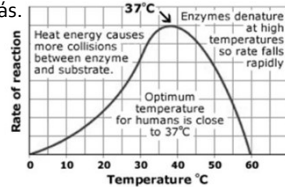
- Valamely reaktáns nem szerepel a sebességi egyenletben.
- **Értelmezés:** ez a reaktáns csak a sebességhatározó lépés után lép – és viszonylag gyors – reakcióba valamely köztitermékkel.
- Pl. az aceton halogénezése:  $\text{A} + \text{X}_2 \rightleftharpoons \text{AX} + \text{HX}$
- Kinetika:  $v = k[\text{A}][\text{H}^+]$
- ol type="a">
- Mechanizmus:**
  - első lépés: savkatalizált enolizáció; ez lassú:  
 $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COH}=\text{CH}_2 + \text{H}^+$
  - második lépés: az enol alak halogénezése; ez gyors:  
 $\text{CH}_3\text{COH}=\text{CH}_2 + \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{X} + \text{HX}$
- Tanulság: a kinetikai adatok a sebesség-meghatározó lépés utánról kevés információt adnak.

### Az enzimekatalízis kinetikája és a Michaelis–Menten-mechanizmus:

- **Enzimek:** hatékony, specifikus biokatalizátorok
- **Sztöchiometria:**  $\text{S} \xrightarrow{\text{E}} \text{P}$
- **Kinetika:** kezdeti sebességeket mérnek (mert...):

### Az enzimkatalízis kinetikája és a Michaelis–Menten-mechanizmus:

- Még két kinetikai tapasztalat:
  - A  $T$ -függés maximumot mutat. Oka: Arrhenius-hatás és denaturálódás.



- A pH-függés is gyakran maximumot mutat. Oka: az aminosavak amfoter jellege

13

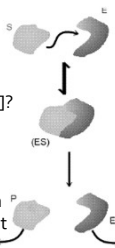
### Az enzimkatalízis kinetikája és a Michaelis–Menten-mechanizmus:

- A  $v$ -[S] görbék formális leírása:  $v = \frac{a}{b + [S]}$  vagy  $v = \frac{d[S]}{b + [S]}$
- Az  $a$  és  $b$  kémiai tartalmat kapnak:
  - $a$ : ahogy [S] nő,  $v$  telítéskébe fut, azaz [S] további növelése nem eredményez nagyobb termékképződési sebességet. Ekkor  $[S] \gg b$ , azaz  $a = v_{max}$ .
  - $b$ : amikor  $b = [S]$ , akkor  $v = v_{max}/2$ , s az ehhez szükséges  $[S]_{1/2} = b$ .
- Leonor Michaelis és Maud Leonora Menten (1912).

14

### Az enzimkatalízis kinetikája és a Michaelis–Menten-mechanizmus:

- A kinetikai tapasztalatokat értelmezi a Michaelis–Menten-mechanizmus:
  - $E + S \rightleftharpoons ES$   $k_1$  ill.  $k_{-1}$
  - $ES \rightarrow P + E$   $k_2$ , sebességmeghatározó lépés
  - Termékképződés:  $d[P]/dt = k_2[ES]$ . De mennyi [ES]?
  - Mindkét közelítés – az előegyensúlyi, ill. a steady state is – alkalmazható a levezetésben.
  - Fontos: a bevitt teljes enzim  $[E]_0$  egyrészt szabad enzimként [E], másrészt kötött enzimként [ES] van jelen, azaz  $[E]_0 = [E] + [ES]$ , amit anyagmérlegként mindig figyelembe kell venni.



15

### Az enzimkatalízis kinetikája és a Michaelis–Menten-mechanizmus:

- a) **steady state közelítés:**
  - $d[ES]/dt = k_1 \cdot E \cdot S - k_{-1} \cdot ES - k_2 \cdot ES = 0$
  - Ebből:  $[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1([E]_0 - [ES])[S]}{k_{-1} + k_2}$
  - $v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot [ES] = \frac{k_2 \cdot [S] \cdot [E]_0}{K_M + [S]}$
  - $K_M$  az ún. Michaelis-állandó:  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ .
  - A kapott egyenlet egyezik a tapasztalattal.
    - Nagy [S] esetén  $[S] \gg K_M$ , s ebből adódóan  $v_{max} = k_2 \cdot [E]_0$
    - továbbá:  $v = \frac{[S] \cdot v_{max}}{K_M + [S]}$

16

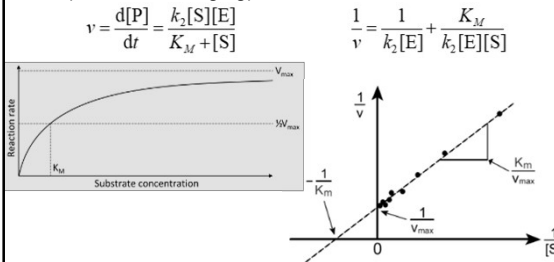
### Az enzimkatalízis kinetikája és a Michaelis–Menten-mechanizmus:

- b) **gyors előegyensúly feltételezése:**
  - $K_1 = \frac{[ES]}{[E][S]}$
  - Ebből:  $[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_1[S]}$
  - $v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot [ES] = \frac{k_2 \cdot [S] \cdot [E]_0}{K_1 + [S]}$
  - $K_1$  az ún. kinetikus állandó:  $K_1 = \frac{k_{-1}}{k_1}$
  - A kapott egyenlet itt is egyezik a tapasztalattal.
    - Nagy [S] esetén  $[S] \gg K_1$ , s ebből adódóan  $v_{max} = k_2 \cdot [E]_0$
    - továbbá:  $v = \frac{[S] \cdot v_{max}}{K_1 + [S]}$

17

### Az enzimkatalízis kinetikája és a Michaelis–Menten-mechanizmus:

- A gyakorlatban szokásos értékelési mód:
  - Tapasztalati sebességi egyenlet — Lineweaver–Burk-ábrázolás



**Az enzimkatalízis kinetikája és a Michaelis–Menten-mechanizmus:**

- **Összegzés:** mindkét közelítés alkalmazható, csak a  $K_1$ , ill.  $K_M$  állandók „összetétele” más.
- A lassú  $S \rightarrow P$  enzimreakciók vizsgálatát ki lehet (ki kell) egészíteni az  $E+S \rightleftharpoons ES$  reakció ún. „pre steady state” fázisának kinetikai vizsgálatával ( $k_1$  és  $k_{-1}$  meghatározásával) – gyorsreakció-kinetikai módszerekkel (stopped flow, T-jump stb.)
- Az egyedi  $S \rightarrow P$  reakciók  $[P]$ -t kinetikai görbéje is vizsgálható és értékelhető.
- Az igen változatos, bonyolultabb sztöchiometriájú és kinetikájú enzimreakciókat a biokémia tárgyalja.

19

**A hidrogén-halogenidek (g) képződése: HBr**

- Nagyon tanulságos a HBr és a többi HX képződés összehasonlítása. Azonos sztöchiometria, de ...
- HBr képződés: **mérések:** Bodenstein, Lind (1907)  
**értelmezés:** Christiansen, Herzfeld,
- Polányi (1919)
- ma reakciókinetikai iskolapélda
- Sztöchiometria:  $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2 HBr$
- Kinetika:  $v = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]} = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{1 + \frac{k'[HBr]}{[Br_2]}}$
- Ehhez kellett értelmező mechanizmust találni. Egy bő évtized kellett hozzá!

20

**A hidrogén-halogenidek (g) képződése: HBr**

- A mechanizmus: öt (egyirányú) elemi lépés.

$Br_2 \rightarrow 2 Br\cdot$	$v_a = k_a[Br_2]$
$Br\cdot + H_2 \rightarrow HBr + H\cdot$	$v_b = k_b[Br\cdot][H_2]$
$H\cdot + Br_2 \rightarrow HBr + Br\cdot$	$v_c = k_c[H\cdot][Br_2]$
$H\cdot + HBr \rightarrow Br\cdot + H_2$	$v_d = k_d[H\cdot][HBr]$
$2 Br\cdot + M \rightarrow Br_2 + M$	$v_e = k_e[Br\cdot]^2$

21

**A hidrogén-halogenidek (g) képződése: HBr**

- A mechanizmus: öt (egyirányú) elemi lépés.

$Br_2 \rightarrow 2 Br\cdot$	$v_a = k_a[Br_2]$
$Br\cdot + H_2 \rightarrow HBr + H\cdot$	$v_b = k_b[Br\cdot][H_2]$
$H\cdot + Br_2 \rightarrow HBr + Br\cdot$	$v_c = k_c[H\cdot][Br_2]$
$H\cdot + HBr \rightarrow Br\cdot + H_2$	$v_d = k_d[H\cdot][HBr]$
$2 Br\cdot + M \rightarrow Br_2 + M$	$v_e = k_e[Br\cdot]^2$

- Vegyük észre:  $Br_2 \rightleftharpoons 2 Br\cdot$  reverzibilis  
 $Br\cdot + H_2 \rightleftharpoons HBr + H\cdot$  reverzibilis  
 $H\cdot + Br_2 \rightarrow HBr + Br\cdot$  irreverzibilis
- Ez **jellegzetes láncreakció:** a reaktív köztitermékek reakciója újabb reaktív köztitermékeket is eredményez és ezek láncot (másként ciklust) alkotnak.

22

**A hidrogén-halogenidek (g) képződése: HBr**

- A láncreakció mechanizmusának szemléltetése:

- A lánchossz =  $\frac{\text{termékszám}}{\text{láncindító lépés}}$

23

**A hidrogén-halogenidek (g) képződése: HBr**

- A reakciólépések osztályozása láncreakciókban:
  - láncindító: **reaktív köztitermék** (gyök) képződik
  - láncterjedő (láncvivő): 1 gyök  $\rightarrow$  termék + 1 gyök
  - lánclágazó (branching): 1 gyök  $\rightarrow$  több gyök
  - késleltető: termék + gyök  $\rightarrow$  „akármí” + gyök
  - lánczáró (láncletörő): gyök-rekombináció vagy inhibíció (pl. falon, M-mel)
- A reaktív köztitermék (gyakran gyök, R·):
  - párosítatlan elektronja van (paramágneses)
  - igen reaktív: gyorsan elreagál (de van stabilis is!)
  - koncentrációja igen kicsiny és  $d[R]/dt \sim 0$
  - Gyökfogóval vagy ESR-rel kimutatható

24

**A hidrogén-halogenidek (g) képződése: HBr**

- A HBr-képződés kinetikája:
 
$$\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br} \quad v_a = k_a[\text{Br}_2]$$

$$\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H} \quad v_b = k_b[\text{Br}][\text{H}_2]$$

$$\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br} \quad v_c = k_c[\text{H}][\text{Br}_2]$$

$$\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{Br} + \text{H}_2 \quad v_d = k_d[\text{H}][\text{HBr}]$$

$$2 \text{Br} + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M} \quad v_e = k_e[\text{Br}]^2$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_b[\text{Br}][\text{H}_2] + k_c[\text{H}][\text{Br}_2] - k_d[\text{H}][\text{HBr}] \quad (\text{termékképződés})$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_b[\text{Br}][\text{H}_2] - k_c[\text{H}][\text{Br}_2] - k_d[\text{H}][\text{HBr}] = 0 \quad (\text{steady-state})$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2k_a[\text{Br}_2] - k_b[\text{Br}][\text{H}_2] + k_c[\text{H}][\text{Br}_2] + k_d[\text{H}][\text{HBr}] - 2k_e[\text{Br}]^2 = 0 \quad (\text{steady-state})$$

$$[\text{Br}] = \left( \frac{k_a[\text{Br}_2]}{k_e} \right)^{1/2} \quad [\text{H}] = \frac{k_b(k_a/k_e)^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_c[\text{Br}_2] + k_d[\text{HBr}]}$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_b(k_a/k_e)^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + (k_d/k_e)[\text{HBr}]}$$

Összevetve ezt a kísérlettel: egyezés 25

**A hidrogén-halogenidek (g) képződése: HBr**

- A HBr-képződés kinetikája:
 
$$\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br} \quad v_a = k_a[\text{Br}_2]$$

$$\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H} \quad v_b = k_b[\text{Br}][\text{H}_2]$$

$$\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br} \quad v_c = k_c[\text{H}][\text{Br}_2]$$

$$\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{Br} + \text{H}_2 \quad v_d = k_d[\text{H}][\text{HBr}]$$

$$2 \text{Br} + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M} \quad v_e = k_e[\text{Br}]^2$$

A numerikus számítások eredményei:

$[\text{HBr}] \sim 10^{-5} \text{ M}$   
 $[\text{Br}_2] \sim 10^{-5}$   
 $[\text{Br}] \sim 10^{-10}$   
 $[\text{H}_2] \sim 10^{-5}$   
 $[\text{H}] \sim 10^{-16}$ 
26

**A hidrogén-halogenidek (g) képződése: HI**

- Sztöchiometria:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$
- Kinetika:  $v = k_2[\text{H}_2][\text{I}_2] - k_{-2}[\text{HI}]^2$
- Mechanizmus:
  - ha a  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$  elemi reakció, akkor a kinetikai tömeghatás törvényéből:  $v = k_2[\text{H}_2][\text{I}_2] - k_{-2}[\text{HI}]^2$ 
    - ez megegyezik a tapasztalati sebességi egyenlettel.
    - Megjegyzés: a  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$  reakció az ütközési elmélet kialakulásában fontos szerepet játszott.

27

**A hidrogén-halogenidek (g) képződése: HI**

- Sztöchiometria:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$
- Kinetika:  $v = k_2[\text{H}_2][\text{I}_2] - k_{-2}[\text{HI}]^2$
- Mechanizmus:
  - lehet láncreakció. A mechanizmus lépései:
 
$$\text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{I} \cdot$$

$$\text{I} \cdot + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HI} + \text{H} \cdot \quad \frac{d[\text{I}]}{dt} = \dots = 0, \quad \frac{d[\text{H}]}{dt} = \dots = 0$$

$$\text{H} \cdot + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{HI} + \text{I} \cdot \quad \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_{2+}[\text{I}][\text{H}_2] - k_{-2-}[\text{HI}][\text{I}] + k_{3+}[\text{H}][\text{I}_2] - k_{-3-}[\text{HI}][\text{I}]$$
    - Egyszerűsítések után:  $v = k_{exp}[\text{H}_2][\text{I}_2]$
  - Mindkét mechanizmus érvényesül – a  $T$ -től függően változó arányban (hőmérséklet hatása a  $\text{I}_2$  disszociációjára).

28

**Elágazó láncreakciók: robbanások**

- A **robbanás** (explózió): gyors, nagy nyomásnövekedést (lökéshullámot + detonációt) okozó exoterm reakció.
- Két típusa van:
  - Termikus robbanás: a  $T$ , emiatt  $k$  és  $v$  hirtelen megnő
  - Lánicrobbanás: elágazó láncreakciókban
- A **láng**: álló explózió (reakció terjedési sebessége = anyagutánpótlás)
- Kinetikai tapasztalat egy konkrét rendszerben:**

$$2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

29

**Elágazó láncreakciók: robbanások**

$$2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

- Vannak nyomástartományok mérhető sebességgel, és van – a  $T$ -től függő – három robbanási határ:
  - alsó (1.),
  - felső (2.) és
  - termikus (3.) robbanási határ.
- A három robbanási határ kb. 700–900 °C tartományban mérhető, majd a  $T$  függvényében ábrázolható.

30

### Elágazó lánreakciók: robbanások

- Robbanási határok (rh) összesítése:
- alsó (1.),
- felső (2.) és
- termikus (3.) robbanási határ.

http://garfield.chem.elte.hu/Turanyi/gyertya.html 31

### Katalízis, autokatalízis és oszcilláció

- A katalízis sajátosságai, jellemzése (formálkinetika):
  - a katalizátor úgy gyorsítja a reakciót, hogy reagál és visszaképződik (ez több, mintha csak „jelen lenne”),
  - a katalizátor a sztöchiometriai egyenlet jobb és bal oldalán is megjelenik, azaz nem fogy el, részrendje nagyobb, mint ami a sztöchiometriai egyenletből következik,
  - a katalizátor új reakcióutat nyit meg: a katalizált folyamat  $E_a$ -ja kisebb, mint a nem katalizált folyamaté,
  - a katalizátor nem befolyásolja az egyensúlyt (termodinamikailag semleges), azaz az oda- és a visszareakciót egyformán gyorsítja.

32

### Katalízis, autokatalízis és oszcilláció

33

### Katalízis, autokatalízis és oszcilláció

- Sztöchiometriai séma:  $A + \{B\} + K \rightarrow P + Q + K$
- Kinetika:  $v_0 = k_0[A]_0 + k_k[A]_0[K]_0$

- Természetesen sokkal bonyolultabb esetek is vannak. (Kémiai szempontból még visszatérünk a katalízisre.)

34

### Katalízis, autokatalízis és oszcilláció

- Autokatalízis (formálkinetikai szempontból):
- Sztöchiometria:  $A \rightarrow P$
- Kinetika:  $v = k_0[A] + k_{ak}[A][P]$
- Jellegzetes autokatalitikus görbe:
  - S-alak
  - indukciós periódus
  - inflexiós pont: itt van a  $v_{max}$
- Pl.:  $MnO_4^-$  + oxalát ( $Mn^{2+}$  katalizálja)
  - <https://www.youtube.com/watch?v=iJiy38sExPE>
- Soai-reakció (királis autokatalízis)

35

### Katalízis, autokatalízis és oszcilláció

- Az autokatalízis a kémiai oszcilláció alapja.
- A Lotka–Volterra-mechanizmus:
 
$$\begin{aligned} |A| + X &\rightarrow 2X & \frac{d[X]}{dt} &= k_a[A][X] \\ X + Y &\rightarrow 2Y & \frac{d[Y]}{dt} &= k_b[X][Y] \\ Y &\rightarrow B & \frac{d[Y]}{dt} &= -k_c[Y] \end{aligned}$$
- Megoldás: elsősorban numerikus integrálással.
- Csak az X és Y köztitermék koncentrációja oszcillál (A és B nem!)
- A Lotka–Volterra-modell szerint a rendszer *steady state* állapotban van, de **nincs egyensúlyban**. Ez nem a  $d[X]/dt = 0$  típusú *steady state* közelítés!

https://www.youtube.com/watch?v=WasYuiOk5xQ 36