

Reakció kinetika és katalízis

1. előadás: Alapelvek, a kinetikai eredmények analízise

Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók csoportosítása rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek módszere

Izolációs módszer

Pszéudó-zérusrend módszer

Felezési idők módszere

Guggenheim módszer

Nemlineáris paraméterbecslés

Reakciósebesség T-függése

A termodinamika és a kinetika kapcsolata

Tapasztalati sebességi egyenlet

- ▶ **Tapasztalati sebességi egyenlet:** Csak méréssel!!

$$v = k \prod_{i=1}^n c_i^{\beta_i}$$

- ▶ ahol k : **sebességi együttható**, β_i : az i -edik anyagfajta **részrendje**.

- ▶ **Bruttó rend:** $\beta = \sum_{i=1}^n \beta_i$

- ▶ k mértékegysége a bruttó rend függvénye:

	0. rend	1. rend	2. rend	n . rend
β	0	1	2	n
k mértékegys.	$M s^{-1}$	s^{-1}	$M^{-1} s^{-1}$	$M^{-n+1} s^{-1}$

- ▶ A sztöchiometriai együttható és a részrend számértéke néha megegyezhet, de a két mennyiség nem keverendő össze!!
- ▶ Sőt β_i nem feltétlenül egész szám!!

Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók csoportosítása rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek módszere

Izolációs módszer

Pszéudo-zérusrend módszer

Felezési idők módszere

Guggenheim módszer

Nemlineáris paraméterbecslés

Reakciósebesség T-függése

A termodinamika és a kinetika kapcsolata

Elemi reakció: A kémiai kötések egy ütközés következtében létrejövő átrendeződése.



Molekularitás: Az ütközési komplexet kialakító molekulák száma.

Unimolekulás reakció: Az unimolekulás reakció fényelnyelés vagy nemreaktív ütközés nyomán bekövetkező reakció. (A molekularitás 1)



Bimolekulás reakció: Olyan reakció, ahol a molekularitás 2.



Vigyázat: rendűség \neq molekularitás !!!

Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók csoportosítása rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek módszere

Izolációs módszer

Pszéudó-zérusrend módszer

Felezési idők módszere

Guggenheim módszer

Nemlineáris paraméterbecslés

Reakciósebesség T-függése

A termodinamika és a kinetika kapcsolata

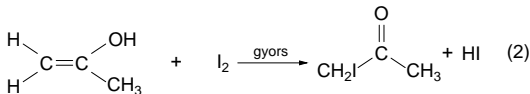
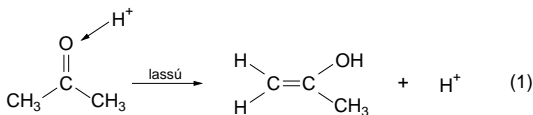
Összetett reakció: Elemi reakciók együttese.



Vigyázat: Egyszerű sztöchiometria nem utal feltétlenül elemi reakcióra!



vagy az aceton jódozása:



Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók csoportosítása rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β meghatározása

Integrális módszer

Kézdeti sebességek módszere

Izolációs módszer

Pszéudó-zérusrend módszer

Felezési idők módszere

Guggenheim módszer

Nemlineáris paraméterbecslés

Reakciósebesség T-függése

A termodinamika és a kinetika kapcsolata

Nulladrendű reakció

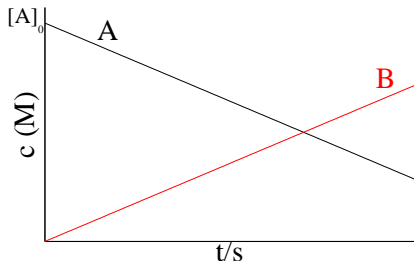
- ▶ **Nulladrendű reakciók:** A reakciósebesség állandó, független a koncentrációtól.
- ▶ Legyen $A \rightarrow B$ reakció, ekkor

- ① **Differenciális sebességi egyenlet:**

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k$$

- ② **Integrált sebességi egyenlet:**

$$[A] = [A]_0 - kt$$



- ③ **Felezési idő:** $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$

- ④ Felületi unimolekuláris reakciók, nagy borítottság esetén

Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók csoportosítása rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek módszere

Izolációs módszer

Pszéudo-zérusrend módszer

Felezési idők módszere

Guggenheim módszer

Nemlineáris paraméterbecslés

Reakciósebesség T-függése

A termodinamika és a kinetika kapcsolata

Elsőrendű reakció

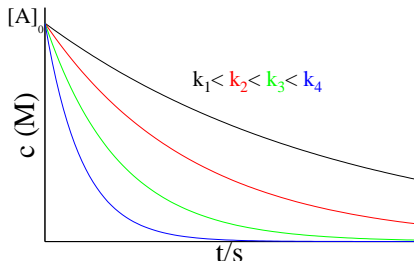
- ▶ **Elsőrend:** A reakciósebesség a koncentráció első hatványától függ.
- ▶ Legyen $A \rightarrow B$ reakció, ekkor

- 1 **Differenciális sebességi egyenlet:**

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

- 2 **Integrált sebességi egyenlet:**

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$



- 3 **Felezési idő:** $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ (koncentráció független!)
- 4 **Radioaktív bomlás, N_2O_5 bomlása**

Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók csoportosítása rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek módszere

Izolációs módszer

Pszedó-zérusrend módszer

Felezési idők módszere

Guggenheim módszer

Nemlineáris paraméterbecslés

Reakciósebesség T-függése

A termodinamika és a kinetika kapcsolata

Másodrend

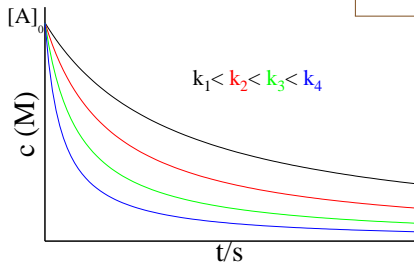
- ▶ **Másodrend:** A reakciósebesség a koncentráció második hatványától függ.
- ▶ Legyen $A+A \rightarrow B$ reakció, ekkor

- ① **Differenciális sebességi egyenlet:**

$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

- ② **Integrált sebességi egyenlet:**

$$[A] = [A]_0 \cdot \frac{1}{1 + 2kt[A]_0}$$



- ③ **Felezési idő:** $t_{1/2} = \frac{1}{2k[A]_0}$

- ④ Pl.: I atomok rekombinációja Ar jelenlétében.

Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók csoportosítása rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek módszere

Izolációs módszer

Pszéudo-zérusrend módszer

Felezési idők módszere

Guggenheim módszer

Nemlineáris paraméterbecslés

Reakciósebesség T-függése

A termodinamika és a kinetika kapcsolata

Általános másodrend

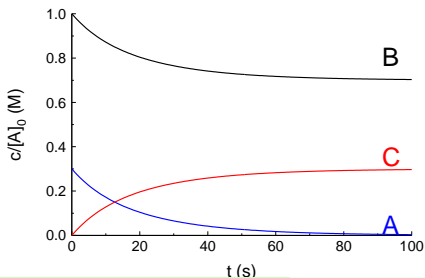
- ▶ **Általános másodrend:** A reakciósebesség két különböző anyag koncentráció első hatványaitól függ ($[A]_0 \neq [B]_0$).
- ▶ Legyen $A+B \rightarrow C$ reakció, ekkor

- ① **Differenciális sebességi egyenlet:**

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

- ② **Integrált sebességi egyenlet:**

$$k \cdot t = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0 [B]}{[B]_0 [A]}$$



Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók csoportosítása rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek módszere

Izolációs módszer

Pszéudó-zérusrend módszer

Felezési idők módszere

Guggenheim módszer

Nemlineáris paraméterbecslés

Reakciósebesség T-függése

A termodinamika és a kinetika kapcsolata

$$3 \text{ Felezési idő: } t_{1/2} = \frac{\ln \left(\frac{2([B]_0 - [A]_0)}{[B]_0} \right)}{k \cdot ([B]_0 - [A]_0)}$$

(Csak a sztöchiometriailag NEM feleslegben levő reaktánsra van értelme!)

4 Pl.: Metil-acetát lúgos hidrolízise, stb.

5 Megj.: Megmutatható, hogy $[A]_0 = [B]_0$ esetén

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[B]_0} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók csoportosítása rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek módszere

Izolációs módszer

Pszéudó-zérusrend módszer

Felezési idők módszere

Guggenheim módszer

Nemlineáris paraméterbecslés

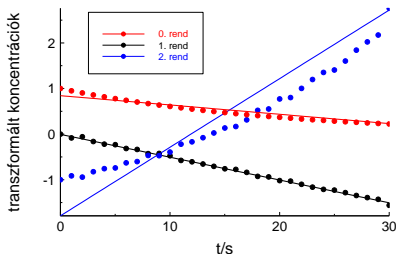
Reakciósebesség T-függése

A termodinamika és a kinetika kapcsolata

Integrális módszer

Rend	$k \cdot t$	k mértékegysége
0	$([A]_0 - [A])$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
1	$\ln([A]_0 - [A])$	s^{-1}
2	$1/[A] - 1/[A]_0$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Egyenesillesztéssel elvileg¹ eldönthető β_A .



¹Sajnos a kísérletek hibával terhelték ezért sokszor több módszer együttes használata vezet helyes eredményre.

Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók csoportosítása rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek módszere

Iszolációs módszer

Pszéudó-zérusrend módszer

Felezési idők módszere

Guggenheim módszer

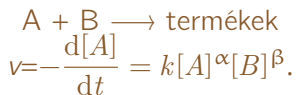
Nemlineáris paraméterbecslés

Reakciósebesség T-függése

A termodinamika és a kinetika kapcsolata

Kezdeti sebességek módszere

Legyen



A $t=0$ időpillanatban

$$v_0 = -\left.\frac{d[A]}{dt}\right|_{t=0} = k[A]_0^\alpha[B]_0^\beta$$

Logaritmálva:

$$\lg v_0 = \lg k + \alpha \lg [A]_0 + \beta \lg [B]_0$$

Ha különböző $[A]_0$ esetén állandó $[B]_0$ mellett mérjük a kezdeti sebességeket meghatározhatjuk α -t, ha $[B]_0$ -t változtatjuk, akkor β -t.

Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók csoportosítása rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek módszere

Izolációs módszer

Pszedó-zérusrend módszer

Felezési idők módszer

Guggenheim módszer

Nemlineáris paraméterbecslés

Reakciósebesség T-függése

A termodinamika és a kinetika kapcsolata

Izolációs módszer

Legyen $[B]_0 \gg [A]_0$ esetén



és

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta = k'[A]^\alpha \quad (k' = k[B]_0^\beta)$$

Logaritmálva:

$$\lg \left(-\frac{d[A]}{dt} \right) = \lg k' + \alpha \lg [A]$$

A koncentráció-idő függvények érintői minden egyes pontban megadják a reakciósebességet. A sebesség logaritmusát ábrázolva a $\lg[A]$ függvényében számítható k' (k) és α értéke.

Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi
egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók

csoportosítása
rendűség szerint

Nullarend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β

meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek
módszere

Izolációs módszer

Pszéudo-zérusrend módszer

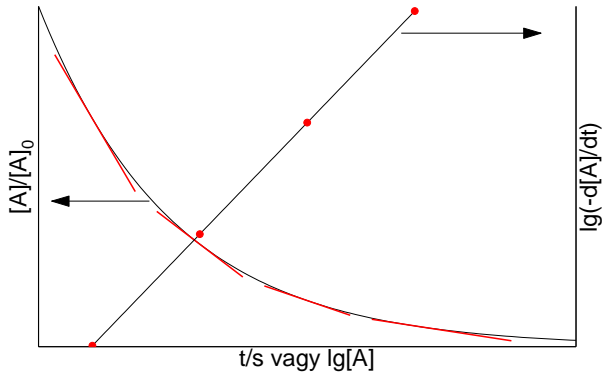
Felezési idők módszer

Guggenheim módszer

Nemlineáris
paraméterbecslés

Reakciósebesség
T-függése

A termodinamika
és a kinetika
kapcsolata



Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók csoportosítása rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek módszere

Izolációs módszer

Pszéudó-zérusrend módszer

Felezési idők módszere

Guggenheim módszer

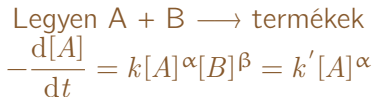
Nemlineáris paraméterbecslés

Reakciósebesség T-függése

A termodinamika és a kinetika kapcsolata

Nagy feleslegben alkalmazott reaktánsok módszere

Nagy feleslegben alkalmazott reaktánsok módszere: A reaktánskoncentrációk közül egy kivételével az összes többi nagy feleslegben alkalmazzuk².



ahol

$$k' = k[B]_0^\beta.$$

- ▶ Innen k' és α az előző módszerek segítségével meghatározható.
- ▶ k és β meghatározása: $[B]_0$ változtatásával a $\lg k' = \lg k + \beta \lg [B]_0$ egyenlet alapján történik.

²Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy a kérdéses anyagfajták koncentrációja nem változhat 10%-nál, de még inkább 1%-nál többet!

Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók csoportosítása rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek módszere

Izolációs módszer

Pszeudó-zérusrend módszer

Felezési idők módszere

Guggenheim módszer

Nonlineáris paraméterbecslés

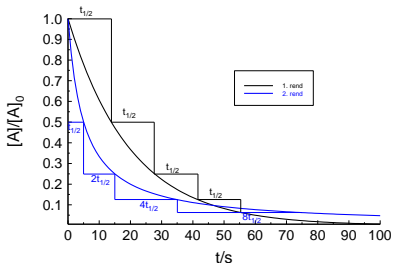
Reakciósebesség T-függése

A termodinamika és a kinetika kapcsolata

Felezési idők módszere módszere

Felezési idő: Az az idő, ami ahhoz szükséges, hogy a reaktánskoncentráció megfeleződjék.

Rend	Folyamat	$t_{1/2}$
0	$A \rightarrow B$	$[A]_0/2k$
1	$A \rightarrow B$	$\ln 2/k$
2	$A+A \rightarrow B$	$1/(2k[A]_0)$
2	$A+B \rightarrow C$	$\frac{\ln\left(\frac{2([B]_0 - [A]_0)}{[B]_0}\right)}{k \cdot ([B]_0 - [A]_0)}$ (Ha $[B]_0 > [A]_0$)



Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók csoportosítása rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek módszere

Izolációs módszer

Pszéudo-zérusrend módszer

Felezési idők módszere

Guggenheim módszer

Nemlineáris paraméterbecslés

Reakciósebesség T-függése

A termodinamika és a kinetika kapcsolata

Guggenheim módszer

- ▶ Elsőrendű reakciók esetében ekvidisztáns időközönként vesszük a mérési adatokat.

- ▶ Ekkor $c_t = c_0 \cdot e^{-kt}$

és

$$c_{t+\Delta t} = c_0 \cdot e^{-k(t+\Delta t)}$$

- ▶ Kivonva az első egyenletből a második, majd logaritmálva kapjuk:

$$\ln(c_t - c_{t+\Delta t}) = \underbrace{\ln c_0 + \ln(1 - e^{-k\Delta t})}_{\text{konstans}} - kt$$

- ▶ t függvényében ábrázolva $\ln(c_t - c_{t+\Delta t})$ -t a kapott egyenes meredeksége $-k$ lesz!
- ▶ Előny: nem igényli c_0 és c_∞ mérését.
- ▶ Hátrány: Fokozottan érzékeny a kísérleti hibákra!

Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók

csoportosítása

rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β

meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek módszere

Izolációs módszer

Pszευdó-zérusrend módszer

Felezési idők módszere

Guggenheim módszer

Nemlineáris

paraméterbecslés

Reakciósebesség

T-függése

A termodinamika

és a kinetika

kapcsolata

Nemlineáris paraméterbecslés

- ▶ Az egyszerűsített értékelési módszerek mindegyike megkívánja a kísérleti adatok transzformációját. Ez a kísérleti hibát akaratlanul is bizonyos helyeken felnagyítja, míg máshol lekicsinyíti.
- ▶ Korábban nem volt más lehetőség, a PC korszakban viszont nem szükséges egyenesillesztésre korlátozni a kísérleti adatok értékelését.
- ▶ Nemlineáris paraméterbecslés esetén nincs transzfomáció, ezért mindegyik kísérleti adat megőrzi a mérésre jellemző eredeti kísérleti hibát!

Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók csoportosítása rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek módszere

Izolációs módszer

Pszευδο-zérusrend módszer

Felezési idők módszere

Guggenheim módszer

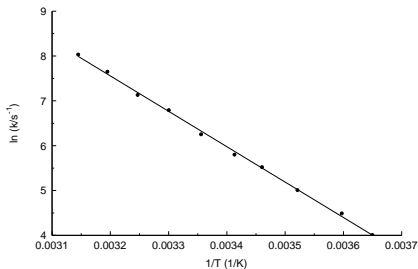
Nemlineáris paraméterbecslés

Reakciósebesség T-függése

A termodinamika és a kinetika kapcsolata

Reakciósebesség hőmérsékletfüggése

- ▶ Arrhenius (1889): $k=A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$
- ▶ Linearizált alak: $\ln k = \ln A - E_a/RT$
- ▶ $\ln k$ -t $1/T$ fgv.-ben ábrázolva, meredekség $= -E_a/R$, tengelymetszet $= \ln A$



- ▶ meredekség $= -7893 \rightarrow E_a = 65,7$ kJ/mol
- ▶ tengelymetszet $= 32,8 \rightarrow A = 1,78 \times 10^{14}$ 1/s

Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók csoportosítása rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek módszere

Izolációs módszer

Pszéudó-zérusrend módszer

Felezési idők módszere

Guggenheim módszer

Nemlineáris paraméterbecslés

Reakciósebesség T-függése

A termodinamika és a kinetika kapcsolata

A termodinamika és a kinetika kapcsolata

Egyensúlyban az oda- és visszairányú folyamat sebessége megegyezik. ($v_f = v_r \neq 0$ (!))

Legyen



Ezért

$$K_c = \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_f}{k_r}$$

Ez az összefüggés teremt lehetőséget a sebességi együttható meghatározására távol az egyensúlytól, ha bizonyos termodinamikai adatok ismertek.

Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók csoportosítása rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek módszere

Izolációs módszer

Pszéudo-zérusrend módszer

Felezési idők módszere

Guggenheim módszer

Nemlineáris paraméterbecslés

Reakciósebesség T-függése

A termodinamika és a kinetika kapcsolata

Tekintsük az alábbi általános reakciót:

$$0 = \sum_j \nu_j A_j$$

k_f (mérés) és termodinamikai adatok ismeretében k_r az alábbiak szerint adható meg:

Mivel:

$$K_c = K_p \left(\frac{p^\ominus}{RT} \right)^{-\Delta\nu}, \quad \Delta G^\ominus = -RT \ln K_p \quad \text{és}$$
$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T \Delta S^\ominus$$

így

$$k_r = k_f \left(\frac{p^\ominus}{RT} \right)^{\Delta\nu} e^{\frac{\Delta H_T^\ominus}{RT}} e^{-\frac{\Delta S_T^\ominus}{R}},$$

ahol

$$\Delta H_T^\ominus = \sum_j \nu_j \Delta H_{fT,j}^\ominus \quad \text{és} \quad \Delta S_T^\ominus = \sum_j \nu_j S_{T,j}^\ominus$$

$\Delta H_{fT,j}^\ominus$ és $S_{T,j}^\ominus$ standard moláris képződési entalpiák illetve entrópiák.

Cím

Alapfogalmak

Tapasztalati sebességi egyenlet

Molekularitás

Elemi reakció

Összetett reakciók

Reakciók

csoportosítása
rendűség szerint

Nulladrend

Elsőrend

Másodrend

Általános másodrend

k és β

meghatározása

Integrális módszer

Kezdeti sebességek
módszere

Izolációs módszer

Pszéudo-zérusrend módszer

Felezési idők módszere

Guggenheim módszer

Nemlineáris
paraméterbecslés

Reakciósebesség

T-függése

**A termodinamika
és a kinetika
kapcsolata**