

Reakciókinetika és katalízis

5. előadás: Összetett reakciók kinetikája

Cím

Összetett reakciók

Párhuzamos reakciók

Versengő első- és
másodrend

Ellentétes irányú reakció

Sorozatos reakciók

Bodenstein-elv

Előegyensúly

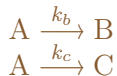
Sztratoszférikus ózon
kinetikája

Párhuzamos reakciók

Összetett reakciók: Elemi reakciók kapcsolódása.

Párhuzamos reakciók: Egy reaktánsból két külön folyamatban más végtermékek keletkeznek.

Legyenek



Írjuk fel az A fogyására vonatkozó differenciálegyenletet:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_b[A] + k_c[A]$$

Megoldás: $[A] = [A]_0 e^{-(k_b+k_c)t}$

Így: $\frac{d[B]}{dt} = k_b[A] = k_b[A]_0 e^{-(k_b+k_c)t}$

Megoldás:

$$\int_0^{[B]} dy = \int_0^t k_b[A]_0 e^{-(k_b+k_c)x} dx$$

Cím

Összetett reakciók

Párhuzamos reakciók

Versengő első- és
másodrend

Ellentétes irányú reakció

Sorozatos reakciók

Bodenstein-elv

Előegyensúly

Sztratoszférikus ózon
kinetikája

$$[B]_t = k_b [A]_0 \left[\frac{e^{-(k_b+k_c)x}}{-(k_b+k_c)} \right]_0^t = \frac{k_b [A]_0}{k_b+k_c} (1 - e^{-(k_b+k_c)t})$$

Hasonlóan a

$$\frac{d[C]}{dt} = k_c [A] = k_c [A]_0 e^{-(k_b+k_c)t}$$

egyenletből kapjuk, hogy

$$[C]_t = k_c [A]_0 \left[\frac{e^{-(k_b+k_c)x}}{-(k_b+k_c)} \right]_0^t = \frac{k_c [A]_0}{k_b+k_c} (1 - e^{-(k_b+k_c)t})$$

Lényeg:

$$\frac{[B]_t}{[C]_t} = \frac{k_b}{k_c}$$

- ▶ A termékek koncentrációaránya megegyezik a keletkezésük sebességi együtthatóinak hányadosával.
- ▶ A reaktáns fogyásának és a termékek keletkezésének időállandója azonos.

Cím

Összetett reakciók

Párhuzamos reakciók

Versengő első- és másodrend

Ellentétes irányú reakció

Sorozatos reakciók

Bodenstein-elv

Előegyensúly

Sztratoszférikus ózon kinetikája

Cím

Összetett reakciók

Párhuzamos reakciók

Versengő első- és
másodrend

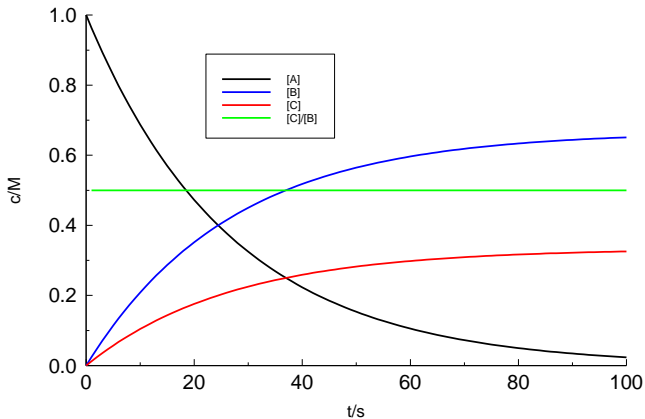
Ellentétes irányú reakció

Sorozatos reakciók

Bodenstein-elv

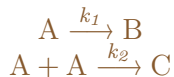
Előlegyensúly

Sztratoszférikus ózon
kinetikája



Versengő első- és másodrendű reakciók

Legyen



Írjuk fel az A fogyására vonatkozó differenciálegyenletet:

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

Megoldás (változók szétválasztásával):

$$\begin{aligned} \int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{1}{k_1 y (1 + \frac{2k_2}{k_1} y)} dy &= \int_0^t dx \\ -\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{k_1 y} dy + \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{\frac{k_1^2}{2k_2} + k_1 y} dy &= t \end{aligned}$$

Cím

Összetett reakciók

Párhuzamos reakciók

Versengő első- és másodrend

Ellentétes irányú reakció

Sorozatos reakciók

Bodenstein-elv

Előegyensúly

Sztratoszférikus ózon kinetikája

Versengő első- és másodrendű reakciók

$$-\ln(y) \frac{[A]}{[A]_0} + \left[\ln\left(y + \frac{k_1}{2k_2}\right) \right] \frac{[A]}{[A]_0} = k_1 t$$

$$\frac{[A]_0 \left([A] + \frac{k_1}{2k_2} \right)}{[A] \left([A]_0 + \frac{k_1}{2k_2} \right)} = e^{k_1 t}$$

$$1 + \frac{k_1}{2k_2[A]} = \left(1 + \frac{k_1}{2k_2[A]_0} \right) e^{k_1 t}$$

$$\frac{1}{[A]} = \left(\frac{2k_2}{k_1} + \frac{1}{[A]_0} \right) e^{k_1 t} - \frac{2k_2}{k_1}$$

$$[A] = \frac{1}{\left(\frac{2k_2}{k_1} + \frac{1}{[A]_0} \right) e^{k_1 t} - \frac{2k_2}{k_1}}$$

Cím

Összetett reakciók

Párhuzamos reakciók

Versengő első- és másodrend

Ellentétes irányú reakció

Sorozatos reakciók

Bodenstein-elv

Előegyensúly

Sztratoszférikus ózon kinetikája

[B] és [C]-idő függvény

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = \frac{k_1}{\left(\frac{2k_2}{k_1} + \frac{1}{[A]_0}\right)e^{k_1 t} - \frac{2k_2}{k_1}}$$

Behelyettesítve az előbb kapott [A]-t függvényt:

$$\int_0^{[B]} dy = \int_0^t \frac{k_1}{\left(\frac{2k_2}{k_1} + \frac{1}{[A]_0}\right)e^{k_1 x} - \frac{2k_2}{k_1}} dx$$
$$[B] = \frac{k_1}{\frac{2k_2}{k_1} + \frac{1}{[A]_0}} \int_0^t \frac{1}{e^{k_1 x} - \frac{2k_2}{k_1 + [A]_0}} dx$$

Kihasználva, hogy $\int \frac{1}{e^{ax} - b} dx = \frac{1}{ab} \ln(e^{ax} - b) - \frac{x}{b}$,

$$[B] =$$

$$\frac{k_1}{\frac{2k_2}{k_1} + \frac{1}{[A]_0}} \left[\frac{1}{\frac{2k_1 k_2}{2k_2 + \frac{k_1}{[A]_0}}} \ln \left(e^{k_1 x} - \frac{2k_2}{2k_2 + \frac{k_1}{[A]_0}} \right) - \frac{x}{\frac{2k_2}{2k_2 + \frac{k_1}{[A]_0}}} \right]_0^t$$

Cím

Összetett reakciók

Párhuzamos reakciók

Versengő első- és másodrend

Ellentétes irányú reakció

Sorozatos reakciók

Bodenstein-elv

Előegyensúly

Sztratoszférikus ózon kinetikája

$$[B] = \frac{k_1}{2k_2} \ln \left(\frac{e^{k_1 t} - \frac{2k_2}{2k_2 + \frac{k_1}{[A]_0}}}{1 - \frac{2k_2}{2k_2 + \frac{k_1}{[A]_0}}} \right) - \frac{k_1^2 t}{2k_2}$$

Az anyagmérleg-egyenletből (a megfelelő $[A](t)$ és $[B](t)$ függvények behelyettesítését mellőzve) adódik, hogy:

$$[C] = \frac{[A]_0 - [A] - [B]}{2}$$

A $t \rightarrow \infty$ -ben a végtermékek koncentrációja:

$$[B]_{\infty} = \frac{k_1}{2k_2} \ln \left(\frac{1}{1 - \frac{2k_2}{2k_2 + \frac{k_1}{[A]_0}}} \right)$$

$$[C]_{\infty} = \frac{[A]_0}{2} - \frac{k_1}{4k_2} \ln \left(\frac{1}{1 - \frac{2k_2}{2k_2 + \frac{k_1}{[A]_0}}} \right)$$

Cím

Összetett reakciók

Párhuzamos reakciók

**Versengő első- és
másodrend**

Ellentétes irányú reakció

Sorozatos reakciók

Bodenstein-elv

Előegyensúly

Sztratoszférikus ózon
kinetikája

Cím

Összetett reakciók

Párhuzamos reakciók

**Versengő első- és
másodrend**

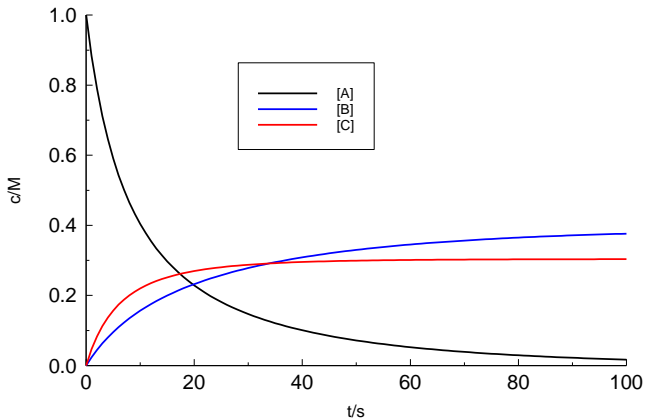
Ellentétes irányú reakció

Sorozatos reakciók

Bodenstein-elv

Előegyensúly

Sztratoszférikus ózon
kinetikája



Ellentétes irányú reakciók

Legyen



Felírva A fogyására vonatkozó differenciál egyenletet (figyelembe véve a $[A]_0 = [A] + [B]$ anyagmérleg-egyenletet):

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_a[A] - k_{-a}[B] = k_a[A] - k_{-a}([A]_0 - [A])$$

Az inhomogén elsőrendű differenciál-egyenlet megoldása:

- ▶ Megoldjuk a homogén differenciál egyenletet:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= (k_a + k_{-a})[A] \\ [A] &= Ce^{-(k_a + k_{-a})t} \end{aligned}$$

- ▶ Konstansvariálás módszerét alkalmazva behelyettesítjük az inhomogén differenciál-egyenletbe:

$$[A] = C(t)e^{-(k_a + k_{-a})t}$$

Cím

Összetett reakciók

Párhuzamos reakciók

Versengő első- és
másodrend

Ellentétes irányú reakció

Sorozatos reakciók

Bodenstein-elv

Előegyensúly

Sztratoszférikus ózon
kinetikája

Egyszerűsítés után kapjuk:

$$C'(t) = k_{-a}[A]_0 e^{(k_a+k_{-a})t}$$

Azaz

$$C(t) = \frac{k_{-a}[A]_0}{k_a + k_{-a}} e^{(k_a+k_{-a})t}$$

$$\underline{[A]} = C(t)e^{-(k_a+k_{-a})t} = [A]_0 \frac{k_{-a}}{k_a + k_{-a}}$$

Az inhomogén diff.-egyenlet általános megoldása a konstansvariálással kapott megoldás és a homogén diff.-egyenlet megoldásaként kapott függvények összege lesz:

$$[A] = Ce^{-(k_a+k_{-a})t} + \frac{[A]_0 k_{-a}}{k_a + k_{-a}}$$

C meghatározható a t=0-ból, mert ekkor $[A]_t=[A]_0$, így:

$$C = \frac{[A]_0 k_a}{k_a + k_{-a}}$$

Cím

Összetett reakciók

Párhuzamos reakciók

Versengő első- és
másodrend

Ellentétes irányú reakció

Sorozatos reakciók

Bodenstein-elv

Előegyensúly

Sztratoszférikus ózon
kinetikája

Azaz

$$[A] = \frac{k_a[A]_0}{k_a + k_{-a}} e^{-(k_a + k_{-a})t} + \frac{k_{-a}[A]_0}{k_a + k_{-a}}$$

és

$$[B] = \frac{k_{-a}[A]_0}{k_a + k_{-a}} - \frac{k_a[A]_0}{k_a + k_{-a}} e^{-(k_a + k_{-a})t}$$

Ebből következik, hogy

$$[A]_\infty = \frac{[A]_0 k_{-a}}{k_a + k_{-a}} \quad \text{és} \quad [B]_\infty = \frac{[A]_0 k_a}{k_a + k_{-a}} \quad \text{azaz} \quad \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{k_a}{k_{-a}} = K$$

Cím

Összetett reakciók

Párhuzamos reakciók

Versengő első- és
másodrend

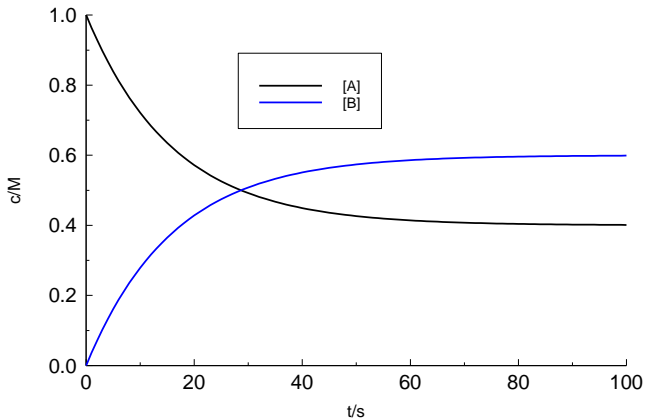
Ellentétes irányú reakció

Sorozatos reakciók

Bodenstein-elv

Előegyensúly

Sztratoszférikus ózon
kinetikája



Sorozatos reakciók

Legyen



A megfelelő differenciálegyenlet-rendszer:

$$\begin{aligned}-\frac{d[A]}{dt} &= k_1[A] \\ -\frac{d[B]}{dt} &= k_2[B] - k_1[A] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2[B]\end{aligned}$$

Megoldás:

- 1 A-ra vonatkozó diff. egyenlet megoldása

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

Cím

Összetett reakciók

Párhuzamos reakciók

Versengő első- és
másodrend

Ellentétes irányú reakció

Sorozatos reakciók

Bodenstein-elv

Előgyengsúly

Sztratoszférikus ózon
kinetikája

2 B-re vonatkozó diff. egyenlet megoldása:

- ▶ $[A](t)$ függvény behelyettesítése:

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_2[B] - k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

- ▶ A homogén diff. egyenlet megoldása:

$$\begin{aligned} -\frac{d[B]}{dt} &= k_2[B] \\ [B] &= Q e^{-k_2 t} \end{aligned}$$

- ▶ Konstans variálás:

$$\begin{aligned} [B] &= Q(t) e^{-k_2 t} \\ Q'(t) &= k_1 [A]_0 e^{-(k_1 - k_2)t} \\ Q(t) &= \frac{k_1 [A]_0}{-(k_1 - k_2)} e^{-(k_1 - k_2)t} \end{aligned}$$

- ▶ Inhomogén általános megoldása:

$$[B] = Q e^{-k_2 t} + \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}$$

- ▶ $t=0$ -ban: $[B]_0=0$, ezért

$$Q = -\frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1}$$

Cím

Összetett reakciók

Párhuzamos reakciók

Versengő első- és
másodrend

Ellentétes irányú reakció

Sorozatos reakciók

Bodenstein-elv

Előegyensúly

Sztratoszférikus ózon
kinetikája

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

- ▶ $[B](t)$ függvény maximum helye:

$$t_{\max} = \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{k_2 - k_1}$$

- 3 $[C](t)$ függvény levezetése:

- ▶ Anyagmérleg egyenlet szerint:

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]$$

- ▶ Behelyettesítve $[A](t)$ és $[B](t)$ függvényeket:

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

Cím

Összetett reakciók

Párhuzamos reakciók

Versengő első- és
másodrend

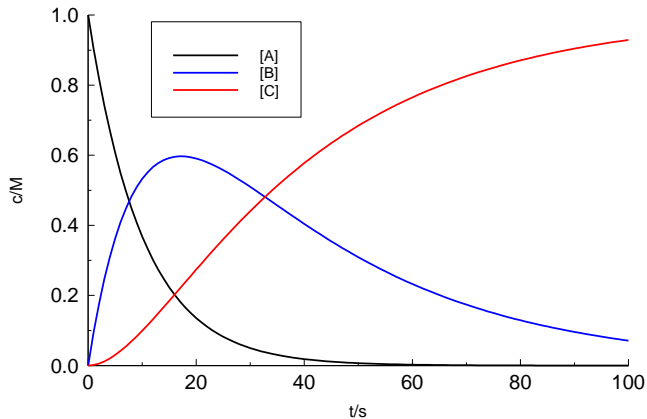
Ellentétes irányú reakció

Sorozatos reakciók

Bodenstein-elv

Előegyensúly

Sztratoszférikus ózon
kinetikája



- ▶ Vegyük az iménti sorozatos reakciót, ha $k_2 \gg k_1$. Ekkor:

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \approx [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

Azaz [C] csak k_1 -től függ, vagyis [C]-t B képződése határozza meg. Ebben az esetben ezt egyszerűen megtudtuk állapítani, mert létezik analitikus megoldás!

- ▶ Ha nincs analitikus megoldás, akkor közelítést kell alkalmazni!
- ▶ **Bodenstein-elv (steady-state közelítés):** A reakció döntő hányadában a köztitermékek koncentrációinak változása zérusnak tekinthető.¹ Azaz

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} &\approx 0 \\ k_2[B] - k_1[A]_0 e^{-k_1 t} &\approx 0 \\ [B] &= \frac{k_1}{k_2} [A]_0 e^{-k_1 t} \end{aligned}$$

¹ Matematikailag ez a szélsőértékek helyét kivéve sohasem nulla, de a feltevéssel olyan megoldáshoz jutunk, ami jól közelíti az eredeti differenciál egyenlet megoldását.

Így:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

Megoldva:

$$[C] = k_1[A]_0 \int_0^t e^{-k_1 x} dx = k_1[A]_0 \left[\frac{e^{-k_1 x}}{-k_1} \right]_0^t = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

Azaz visszakapjuk az analitikus megoldásból levezett összefüggést. Vagyis a Bodenstein-elv alkalmazásával gyorsabban eljutunk a végső összefüggéshez, ráadásul az esetek döntő többségében ezt kell alkalmazni, hiszen legtöbbször nem létezik analitikus megoldása a differenciálegyenlet-rendszernek.

Cím

Összetett reakciók

Párhuzamos reakciók

Versengő első- és
másodrend

Ellentétes irányú reakció

Sorozatos reakciók

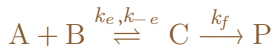
Bodenstein-elv

Előegyensúly

Sztratoszférikus ózon
kinetikája

Előegyensúlyok

Legyen



Alkalmazzuk a Bodenstein-elvet C anyagra:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_e[A][B] - k_{-e}[C] - k_f[C] \approx 0$$

Azaz:

$$[C] = \frac{k_e[A][B]}{k_{-e} + k_f}$$

Így P képződése:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_f[C] = \frac{k_e k_f}{k_{-e} + k_f} [A][B]$$

- ▶ Ha $k_{-e} \gg k_f \implies \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_e k_f}{k_{-e}} [A][B] = K k_f [A][B]$
- ▶ Ha $k_f \gg k_{-e} \implies \frac{d[P]}{dt} = k_e [A][B]$

Alkalmazás: Harmadrendű reakciók mechanizmusa.

Cím

Összetett reakciók

Párhuzamos reakciók

Versengő első- és
másodrend

Ellentétes irányú reakció

Sorozatos reakciók

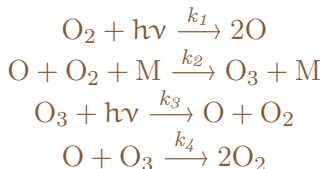
Bodenstein-elv

Előegyensúly

Sztratoszférikus ózon
kinetikája

Légkör kinetikája

- ▶ Sztratoszférában lejátszódó leglényegesebb folyamat:
Ózonréteg keletkezése és fogyása
- ▶ Chapman mechanizmus:



- ▶ Bodenstein-elv alkalmazása O-ra:

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = 2k_1[\text{O}_2] - k_2[\text{O}][\text{O}_2] - k_3[\text{O}_3] - k_4[\text{O}_3][\text{O}] \approx 0$$

- ▶ Ebből

$$[\text{O}] = \frac{2k_1[\text{O}_2] + k_3[\text{O}_3]}{k_2[\text{O}_2] + k_3[\text{O}_3]}$$

- ▶ Vagyis:

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 [\text{O}_2]^2 - 2k_1 k_4 [\text{O}_2][\text{O}_3] - 2k_3 k_4 [\text{O}_3]^2}{k_2 [\text{O}_2] + k_4 [\text{O}_3]}$$

Cím

Összetett reakciók

Párhuzamos reakciók

Versengő első- és
másodrend

Ellentétes irányú reakció

Sorozatos reakciók

Bodenstein-elv

Előegyensúly

Sztratoszférikus ózon
kinetikája

- ▶ Az ózon keletkezését megzavarják az alábbi folyamatok (X lehet atom vagy szabad gyök):



- ▶ Hatásuk olyan mintha a Chapman-mechanizmus 4. lépése sokkal gyorsabb lenne. (Ózon bomlás!)
- ▶ Legfontosabb szennyezők: NO, Cl (CFC-kből)
- ▶ Példa:



- ▶ A keletkezett (kevés) Cl hatékonyan bontja az ózont!