



Budapesti Műszaki Egyetem  
Fizikai Kémia Tanszék  
1521 Budapest

---

## FIZIKAI KÉMIAI FÜZETEK

Reakciókinetika

Zrínyi Miklós

1997.

### TARTALOMJEGYZÉK

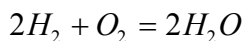
REAKCIÓKINETIKA	2
1. A reaktív rendszerek osztályozása	2
2. A reakciósebesség fogalma	3
3. A molekularitás és rendűség	6
4. Elsőrendű kémiai reakciók kinetikája	7
5. Másodrendű reakciók kinetikája	9
6. Összetett reakciók kinetikája	12
6.1 Egyensúlyra vezető kémiai reakciók	12
6.2 Párhuzamos reakciók	13
6.3 Sorozatos (konszekutív) reakciók	15
6.4 Homogén katalízis	18
6.5 Enzimreakciók kinetikája	18
6.6 Autokatalízis (Öngyorsító reakció)	20
7. A rendűség meghatározásának kísérleti módszerei	22
7.1 A rendűség meghatározása a sebességi egyenletből	23
7.2 A kezdeti sebesség módszere	24
8. A kémiai relaxáció módszere	24
9. A hőmérséklet hatása a reakciósebességre	26
10. A sebességi együttható hőmérséklettől való függésének értelmezése	28
10.1 Az ütközési elmélet	28
10.2 Az aktivált komplex elmélete	30
11. A nyomás hatása a reakciósebességre oldatreakcióknál	33
12. Kémiai reakciók izolált rendszerekben (adiabatikus kinetika)	33
13. Heterogén kémiai reakciók kinetikája	35
14. Reaktorok	37
14.1 Reaktortípusok	37
14.2 Kevert tartályreaktor	39
14.3 Ideális csőreaktor	41

## REAKCIÓKINETIKA

A kémiai reakciók olyan térben és időben lejátszódó folyamatok, amelyek során egyes kémiai komponensek más kémiai komponensekké alakulnak át. A reakció során csökken a reaktánsok és nő a termékek mennyisége, illetve koncentrációja.

A termodinamika - minden eredménye ellenére - nem teszi lehetővé a kémiai folyamatok időbeli lefutásának általános tárgyalását. A termodinamikai adatokból csupán a reakciók lehetőségére következtethetünk, a folyamatok sebességére nem. A tapasztalat szerint ugyanis nincs egyértelmű kapcsolat a kémiai reakció energiamérlege és kinetikája között.

Példaként tekintünk a víz gázfázisú képződésére.



A fenti reakció során a szabadentalpia-csökkenés 456 kJ, az entalpiaváltozás pedig -483,6 kJ, tehát ez a reakció termodinamikai szempontból rendkívül kedvező. Ennek ellenére szobahőmérsékleten, közönséges nyomáson, katalizátor nélkül ez a reakció nem játszódik le.

Könnnyen belátható tehát, hogy a reaktív rendszerek időbeli változásának a leírására új tudományágra, a reakciókinetikára van szükség.

A reakciókinetika a kémiai reakciók sebességével, a sebességet befolyásoló tényezők meghatározásával, valamint a kémiai folyamatok molekuláris szintű értelmezésével foglalkozik.

### 1. A reaktív rendszerek osztályozása

A kémiai reakciók rendkívüli sokfélesége miatt célszerű a kinetikai vizsgálat tárgyát képező rendszereket osztályozni.

A fázisok szerint megkülönböztethetünk homogén és heterogén rendszereket. A homogén rendszerben a reaktánsok azonos fázisban (gáz-, folyadék- vagy szilárd fázisban) vannak. A heterogén reaktív rendszereknél - mivel nincs minden reaktáns azonos fázisban - a kinetikai viselkedést nem csupán a kémiai reakciók, hanem a fázisok közötti transzportfolyamatok is meghatározhatják. E felosztásnak megfelelően az egyetlen fázisban lejátszódó reakciókat homogén reakcióknak nevezzük, míg a fázishatáron lejátszódó folyamatokat a heterogén reakciók. Az utóbbi években előtérbe került a homogén és a heterogén rendszerek között elhelyezkedő kolloid rendszerekben lejátszódó kémiai reakciók vizsgálata. Ezen reakciók kinetikai törvényszerűségei nem illeszthetők be sem a homogén, sem a heterogén reakciókra vonatkozó ismeretekbe.

A reaktív rendszer és környezete közötti kölcsönhatásokat különféle szigetelésekkel korlátozhatjuk.

A környezetétől tökéletesen elkülönített rendszert elszigeteltnek nevezzük. Az elszigetelt rendszerek környezetükkel sem anyag- sem pedig energiacsereben nem állnak, így szükségképpen adiabatikusak. Ennek következtében a rendszer hőmérséklete - a reakcióhő miatt - változik a kémiai átalakulás előrehaladtával.

Zárt rendszerek esetében a rendszer és környezete között anyagcsere nem történik, csak energiacsere. A zárt rendszerek egyik fontos típusa az izoterm rendszer, amelynél a reaktív rendszer hőmérséklete - a konverziótól függetlenül - állandó. Megjegyezzük, hogy reakciókinetikai szempontból zártnak tekinthető az a rendszer is, amelyből csak olyan anyagok távozhatnak el, amelyek nem vesznek részt a kémiai reakcióban.

A nyílt rendszerek környezetükkel mind anyagot, mind pedig energiát cserélhetnek.

A tapasztalat szerint a kémiai reakciók ritkán mennek végbe a sztöchiometriai egyenlet által megadott módon. A legtöbb reakcióegyenlet által feltüntetett átalakulás nem egyetlen reakciólépés eredménye, hanem számos egyszerűbb - egymás után vagy egymás mellett - lejátszódó folyamat következménye. Így a reakciók bonyolultsága alapján célszerű megkülönböztetni elemi és összetett reakciókat.

Az egyetlen lépésben végbemenő egyszerű (közttermék nélküli) folyamatokat elemi reakcióknak nevezzük. A több ilyen elemi reakcióból felépülő kémiai átalakulást összetett reakcióknak nevezzük. Az összetett reakciókat jellemző sztöchiometriai egyenlet csak a reaktánsok és a termékek mennyiségi viszonyait tükrözi helyesen, de nem ad felvilágosítást a folyamat tényleges végbemenetelének mechanizmusáról, azokról az elemi reakciólépésekről és köztermékekről, melyeken át a folyamat lezajlik.

Köztitermékeknek azokat a kémiai képződményeket (molekulákat, atomokat, gyököket, ionokat, stb.) nevezzük, amelyek a reakció folyamán kimutathatók, és amelyek az adott körülmények között végtermékekké alakulnak át. A legtöbb reakció egy vagy több köztermék képződésén keresztül játszódik le. Ez alól kivételt csak az elemi reakciók képeznek.

A kísérleti tapasztalatok szerint a kémiai reakciók sebességét a sztöchiometriai egyenletben nem szereplő "idegen" anyagok is befolyásolják. Ha az "idegen" anyag hatására a reakciósebesség növekszik, akkor katalízisről, ha pedig csökken, akkor inhibícióról beszélünk.

A reakciótermékeknek a reakció lefutására gyakorolt hatása alapján megkülönböztethetünk visszacsatolós és visszacsatolás-mentes reakciókat. A visszacsatolás-mentes folyamatoknál a termékeknek vagy a köztermékeknek nincs hatása az átalakulás sebességére. Ellenkező esetben visszacsatolós reakcióval van dolgunk. Ha a reakció termékei vagy köztermékei növelik a reakció sebességét, akkor autokatalízissel, ha pedig csökkentik, akkor autoinhibícióval van dolgunk.

### 2. A reakciósebesség fogalma

A kémiai reakciókat megkülönböztethetjük aszerint, hogy egyirányban, vagy oda-vissza alakulva játszódnak le. Egyirányú (irreverzibilis) reakciónál a sztöchiometriai egyenlet bal oldalán álló reaktánsokból, a jobboldali termék (vagy termékek) keletkeznek.



Megfordítható vagy egyensúlyra vezető kémiai átalakulásoknál nemcsak a kiindulási anyagból lehet végtermék, hanem a termék is visszaalakulhat a kiindulási anyaggá. Ezt szimbolizálják az oda-vissza irányú nyilak.



Az, hogy a megfordítható reakció végül is melyik irányban megy végbe, a kiindulási anyag ( $R$ ) és a termék ( $C$ ) relatív mennyiségétől, valamint az egyensúlyi állandó értékétől függ.

A valóságban a kémiai reakciók mindig mindkét irányban egyszerre mennek végbe. A külső szemlélő a jobbra ( $\overset{R}{\underset{C}{\rightleftharpoons}}$ ) ill. balra ( $\overset{C}{\underset{R}{\rightleftharpoons}}$ ) irányuló sebességnek a különbségét, az ú.n. nettó sebességet érzékeli.

$$v = \overset{R}{\underset{C}{v}} - \overset{C}{\underset{R}{v}} \quad (3)$$

Ha a két folyamat egyforma sebességgel megy végbe ( $\overset{R}{\underset{C}{v}} = \overset{C}{\underset{R}{v}}$ ) akkor a rendszerben látszólag nem történik semmiféle változás, beáll az egyensúly. Ha molekuláris szinten nézzük a folyamatokat, azt mondhatjuk, hogy az egyensúlyi állapotban időegység alatt ugyanannyi reaktáns molekula alakul terméké, mint amennyi termék molekula reaktánsá. A bruttó sebesség nulla, de  $\overset{R}{\underset{C}{v}}$  és  $\overset{C}{\underset{R}{v}}$  nem.

Általában azokat a folyamatokat nevezzük egyirányúnak, amelyekre fennáll a  $\overset{R}{\underset{C}{v}} \gg \overset{C}{\underset{R}{v}}$  egyenlőtlenség, azaz a visszaalakulás sebessége elhanyagolhatóan kicsi a terméké alakulás sebességéhez képest. Ebben az esetben a nettó reakciósebességet  $\overset{R}{\underset{C}{v}}$  szabja meg. Ha a két ellentétes irányú folyamat sebessége összemérhető (egyensúlyra vezető kémiai reakciónál), akkor a nettó sebesség megadásánál  $\overset{R}{\underset{C}{v}}$ -t és  $\overset{C}{\underset{R}{v}}$ -t egyaránt figyelembe kell venni.

Tekintsük a következő egyszerű reakciót, amely közbenső termékek felhalmozódása nélkül, a következő általános sztöchiometriai egyenlet szerint játszódik le:



ahol  $A$  és  $B$  a reaktánsokat,  $C$  és  $D$  pedig a képződő termékeket jelöli,  $\nu_A$ ,  $\nu_B$ ,  $\nu_C$ , s  $\nu_D$ , a megfelelő sztöchiometriai együtthatókat adja meg. Célszerű a reakciósebességet az átalakult anyagmennyiség mértékével, azaz a mólszám idő szerinti differenciálhányadosával kifejezni. Ennek megfelelően a sebesség jellemzésére a következő mennyiségeket használhatnánk:

$$\frac{dn_A}{dt}, \quad \frac{dn_B}{dt}, \quad \frac{dn_C}{dt}, \quad \frac{dn_D}{dt}$$

Vegyük észre, hogy a fenti mennyiségek előjele és számértéke is különböző. Mivel a reaktánsok fogynak, ezért

$$\frac{dn_A}{dt} < 0, \quad \frac{dn_B}{dt} < 0$$

a termékekre vonatkozóan pedig

$$\frac{dn_C}{dt} > 0, \quad \frac{dn_D}{dt} > 0$$

A sztöchiometriai számok különbözősége miatt az egyes komponensek fogyásának, illetve keletkezésének a sebessége sem egyezik meg, azaz

$$\frac{dn_A}{dt} \neq \frac{dn_B}{dt} \quad \text{és} \quad \frac{dn_C}{dt} \neq \frac{dn_D}{dt}$$

ha

$$\nu_A \neq \nu_B \quad \text{és} \quad \nu_C \neq \nu_D$$

További nehézséget jelent az is, hogy az átalakult anyagmennyiség nagysága a vizsgált reaktív rendszer térfogatától is függ, mivel  $n$  extenzív mennyiség.

Egyértelművé tehető a reakciósebesség definíciója, ha figyelembe vesszük a reaktánsok fogyására, ill. a termékek keletkezésére utaló ellentétes előjelet, valamint a sztöchiometriai együtthatókat.

Ekkor

$$-\frac{1}{\nu_A} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dn_D}{dt} \quad (5)$$

és a különböző komponensekre felírt - előjellel és a sztöchiometriai arányszámok reciprokával súlyozott - differenciálhányadosok megegyeznek. Homogén rendszereknél az átalakult anyagmennyiség nagysága attól is függ, hogy a rendszernek mekkora a térfogata. Ez a függés kiküszöbölhető, ha a reakció- sebességet egységnyi térfogatra vonatkoztatjuk.

$$v = \frac{1}{\nu_i V} \left| \frac{dn_i}{dt} \right| \quad (6)$$

ahol  $V$  jelenti a reaktív rendszer térfogatát, az  $i$ -index pedig tetszőleges komponensre utal. Az abszolút érték jellel pedig azt hangsúlyozzuk, hogy a reakciósebesség mindig pozitív, függetlenül attól, hogy azt a reaktánsok fogyására vagy a termékek keletkezésére írjuk fel. Megjegyezzük, hogy a reakciósebességet a (6) egyenlet csak akkor adja meg egyértelműen, ha szigorú sztöchiometriai kapcsolat van a reaktánsok és a termékek között, valamint ha nem képződnek jelentős mennyiségben közütermékek, és párhuzamos reakciók sem játszódnak le egyidejűleg.

Könnyen belátható, hogy a következő két gyakran előforduló összetett reakciónál a (6) összefüggéssel megadott reakciósebesség helyett csak az egyes komponensek koncentrációváltozásának a sebessége adható meg.



A (7)-es folyamat az ú.n. sorozatos (konszekutív) reakciók általánosítása.

Mivel a  $B$  komponens  $A$ -ból keletkezik, ugyanakkor  $B$  bomlik  $C$ -t eredményezve, ennek következtében

$$-\frac{1}{\nu_A} \frac{dn_A}{dt} \neq \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} \neq \frac{1}{\nu_C} \frac{dn_C}{dt} \quad (9)$$

Hasonló a helyzet a (8)-cal jelölt ú.n. párhuzamos reakciónál is. Az  $A$  komponensből egyszerre keletkezik  $B$  és  $C$ . Így  $A$  fogyása nem adható meg pusztán  $B$  vagy  $C$  keletkezésével:

$$-\frac{1}{\nu_A} \frac{dn_A}{dt} \neq \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt}, \quad -\frac{1}{\nu_A} \frac{dn_A}{dt} \neq \frac{1}{\nu_C} \frac{dn_C}{dt} \quad (10)$$

Más lehetőségünk is van a reakciósebesség kifejezésére, mivel az átalakult anyagmennyiséget egyaránt jellemezhetjük a reakciókoordinátával, a konverziófokkal vagy állandó térfogat esetén a komponensek koncentrációjával.

A következő táblázatban foglaljuk össze a homogén reakciók sebességére vonatkozó leggyakrabban használt kifejezéseket.

I. táblázat:

A reakciósebesség kifejezése különböző mennyiségekkel egy " $A$ " jelű komponensre vonatkoztatva. ( $A$ ) az  $A$  komponens molkoncentrációját jelöli, ( $A$ )<sub>0</sub> pedig ennek  $t = 0$  időpillanatban vett kezdeti értékét.

Az átalakulás mértékét jellemző mennyiség	Ennek jele	A reakciósebesség:
anyagmennyiség (mol)	$n_A$	$v = \frac{1}{\nu_A V} \left  \frac{dn_A}{dt} \right $
koncentráció (mol/m <sup>3</sup> )	$[A] = \frac{n_A}{V}$	$v = \frac{1}{\nu_A} \left  \frac{d[A]}{dt} \right $
reakciókoordináta	$\xi = \frac{n_A^0 - n_A}{\nu_A}$	$v = \frac{1}{V} \left  \frac{d\xi_A}{dt} \right $
konverziófok változó térfogat esetén	$w_A = \frac{n_A^0 - n_A}{n_A^0}$	$v = \frac{n_A^0}{\nu_A V} \left  \frac{dw_A}{dt} \right $
konverziófok állandó térfogat esetén	$w_A = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$	$v = \frac{[A]_0}{\nu_A} \left  \frac{dw_A}{dt} \right $

Az, hogy a reakciósebességnek melyik kifejezését használjuk, az kizárólag attól függ, hogy az adott esetben melyiket lehet legkönnyebben alkalmazni. A reakciósebesség különböző kifejezési módjai ugyanis egymásba átalakíthatók és egymással teljes mértékben egyenértékűek. Az alap kutatásban általában a koncentrációval kifejezett sebességet, a termelésben inkább a konverziófokot használják.

Az eddig leírtak homogén reakciókra vonatkoznak. Heterogén rendszerekben a kémiai reakció nem a teljes térfogatban, hanem csak a határfelületen játszódik le. Ennek következtében az átalakult anyagmennyiség sem a térfogattal, hanem a fázisok érintkezési felületének ( $A_S$ ) nagyságával arányos. Így a heterogén reakciók sebességét célszerű felületegységre vonatkoztatni.

$$v = \frac{1}{\nu_i A_S} \left| \frac{dn_i}{dt} \right| \quad (11)$$

A reakciósebesség ismeretében meghatározható a reakcióban résztvevő valamennyi komponens koncentrációjának időbeli változása a megfelelő sebességi differenciálegyenlet megoldásával.

$$\pm \frac{1}{\nu_A} \int \frac{1}{\nu} d[A] = \int dt \quad (12)$$

Reaktánsok esetén (amelyek fogynak) a negatív előjelet, termékeknél pedig a pozitív előjelet kell használnunk. A fenti integrálegyenlet megoldásánál mindig figyelembe kell venni a kezdeti feltételeket, mert csak így kapunk egyértelmű megoldást. Kezdeti feltételnek tekintjük a  $t = 0$  időponthoz tartozó  $A_0$  kezdeti koncentrációt, így a (12)-es egyenlet bal oldalának az  $A_0$ -tól  $A$ -ig vett határozott integrálját, jobb oldalának pedig a  $t = 0$ -tól  $t$  időpontig vett integrálját képezzük. A sztöchiometriai egyenlet segítségével  $A$  mindenkori értékének ismeretében meghatározhatjuk a többi komponens koncentrációjának időbeli változását is.

Adott mértékű átalakuláshoz szükséges idő is meghatározható a sebesség ismeretében. Ha például a kémiai változás mértékét a konverziókkal jellemezzük, akkor egy kívánt  $w_A$  konverziófok eléréséhez szükséges időt a következő integrálegyenlet megoldása adja meg:

$$t = \frac{n_A^0}{\nu_A} \int_0^{w_A} \frac{1}{V} dw_A \quad (13)$$

A (12)-es és (13)-as integrálegyenletek általános megoldása nem adható meg a következő okok miatt:

1. a reakciósebesség reakciótipusonként más és más formában függ a reaktív rendszer összetételétől, hőmérsékletétől és nyomásától.
2. a reaktív rendszer térfogata nem minden esetben állandó, hanem a reakció előrehaladásának mértékétől függően változhat.
3. a kísérleti körülményeket is figyelembe kell vennünk a megoldásoknál. Másképpen kell ugyanis eljárunk akkor, ha a kémiai reakció elszigetelt vagy zárt rendszerben adiabaticus vagy izoterm körülmények között játszódik le, vagy ha a rendszer anyagra és esetleg energiára is nyitott.

4. További nehézséget jelent (főként heterogén reakcióknál) az is, hogy bizonyos esetekben a teljes sebességi egyenletben a kémiai kinetikát leíró tag(ok) mellett figyelembe kell venni áramlási viszonyokat, amelyek leírása lényegesen különböző.

Mindezek a hatások igen megnehezítik a reakciókinetika sebességi egyenleteinek a megoldását. Ezért a későbbiek során külön fogjuk tárgyalni a legfontosabb idealizált eseteknek megfelelő kinetikai törvényszerűségeket.

### 3. A molekularitás és rendűség

Molekuláris szinten a kémiai reakció helyhez kötött folyamat. A reakció létrejöttének helyét a reagáló partnerek egyidejű jelenléte dönti el. Kémiai reakció csak ott játszódhat le, ahol a reaktánsok a térben találkoznak, ütköznek. Az ütközés energiája (ha elég nagy) fedezi a reakció során az atomok közti kötések felszakítását, ami a kémiai reakció lejátszódásának előfeltétele. Egy elemi reakció molekularitásának azoknak a molekuláknak a számát nevezzük, amelyeknek a reakció létrejötte érdekében ütközniük kell. Monomolekuláris reakcióban egyetlen molekula alakul át, vagy bomlik fel. Bimolekuláris reakciókban két molekula ütközése révén jön létre az átalakulás. Trimolekuláris reakció csak igen ritkán következik be. A fentiekből következik, hogy a kémiai átalakulások száma arányos az ütközések számával. Ez utóbbit pedig a reaktánsok koncentrációja határozza meg. Elemi reakcióknál a reakciósebesség kapcsolatba hozható a molekularitással és a komponensek koncentrációjával.

Tekintsük a következő bimolekuláris reakciót. Az egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy mindhárom komponens sztöchiometriai arányszáma 1, és a kémiai reakció kezdeti ( $t = 0$ ) időpillanatban csak  $A$  és  $B$  komponens található az elegyenben.



A reakciósebesség - a térfogategységben időegység alatti átalakulások száma - arányos az  $A$  és  $B$  molekulák egymással történő ütközéseinek számával. Homogén komponenseloszlás esetén  $A$  és  $B$  egyenletesen tölti ki a teret. Annak a valószínűsége, hogy egy adott helyen  $A$  molekulát találunk, az  $A$  koncentrációjával,  $A$ -val arányos. Ugyanez mondható el a  $B$  molekuláról is. Ha most azt kérdezzük, hogy mi a valószínűsége annak, hogy egy adott helyen  $A$  és  $B$  molekula egyidejűleg jelen legyen (ami a kémiai reakció szükséges feltétele), akkor erre a válasz:  $A \cdot B$ , mivel a független események valószínűségei szorzódnak. Az egységnyi térfogatra vonatkoztatott, időegység alatti átalakulások száma, a reakciósebesség tehát

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[A][B] \quad (15)$$

arányos a koncentrációk szorzatával. A  $k$  arányossági tényezőt sebességi együtthatónak nevezzük. Ez utóbbi foglalja magában az ütközések eredményességét és a hőmérséklet hatását.

A (15)-tel megadott összefüggés egy példája a reakciókinetika sebességi egyenleteinek. A következő elemi reakciónál



a sebességi egyenlet a fenti megfontolások alapján a következőképpen írható:

$$v = k A B^2 \quad (17)$$

Az említett két példa azt sugallja, hogy a sebességi egyenlet és a sztöchiometriai egyenlet - a molekularitáson keresztül - mindig kapcsolatba hozható. A tapasztalatok szerint a sebességi egyenletben lévő kitevők és a sztöchiometriai együtthatók csak igen ritkán egyenlők egymással. A sebességi egyenletet általában nem lehet magából a sztöchiometriai egyenletből felírni. Tekintsük a következő két reakciót:



Annak ellenére, hogy a jód, illetve a bróm reakciói a hidrogénnel hasonló sztöchiometriai egyenletek szerint játszódhatnak le, a kísérletekkel meghatározott sebességi egyenletek alapvetően különbözőek:

$$v = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} = k[H_2][I_2] \quad (20)$$

$$v = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[Br_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = k \frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{m + \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \quad (21)$$

ahol az egymástól különböző sebességi állandók mellett  $m$  egy másik konstans.

A  $HBr$  képződésére vonatkozó sebességi egyenlet a reakciókinetikában jártas szakembernek azt mutatja, hogy a reakciósebesség kialakulásában nemcsak a reagáló komponenseknek van szerepük, hanem a köztitermékeknek vagy a végtermékeknek is. Így a (19)-es bruttó sztöchiometriai egyenlettel jellemzett reakció egynél több elemi lépés eredménye, ezért a sztöchiometriai egyenlet és a sebességi egyenlet között nincs közvetlen kapcsolat.

A tapasztalat szerint igen sok reakció sebessége arányos a reagáló anyagok koncentrációinak valamely hatványával:

$$v = k A^m B^n C^p \quad (22)$$

A fenti egyenlet jobboldalán csak a reaktánsok ( $A, B, C$ ), nem pedig a termékek mindenkori koncentrációjának szorzata áll.

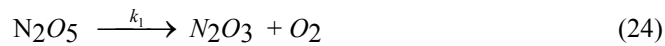
A kitevők összegét  $- + + -$  a reakció rendjének nevezzük. Az egyes komponensekre vonatkozó kitevőket pedig részrendeknek hívjuk. A  $HI$  elemeiből való képződése a (20)-as egyenlet szerint tehát másodrendű reakció, ugyanakkor külön a  $H_2$ -re és külön a  $I_2$ -re vonatkoztatva a részrend 1-gyel egyenlő. A  $HBr$  képződésére vonatkozó (21)-es sebességi egyenlet nem olyan alakú, mint (22), ezért a rendűség fogalma erre a reakcióra nem használható. Megjegyezzük, hogy csak elemi reakcióknál egyezik meg a molekularitás a rendűséggel (l.  $HI$  képződése).

Gyakori, hogy igen egyszerű sztöchiometriai egyenlettel megadott folyamat valójában összetett reakció. A sztöchiometria alapján a következő reakció bimolekulárisnak látszik:

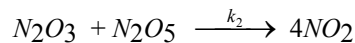


A reakciókinetikai mérések alapján azonban elsőrendű. Ennek oka az, hogy a (23)-mal megadott reakció két, egymást követő lépésben játszódik le.

Az első elemi részfolyamat kinetikailag elsőrendű:



A második pedig másodrendű:



A mérések szerint  $k_2 \gg k_1$ , azaz a második elemi reakció sokkal gyorsabb az első részfolyamatnál. Mivel a két egymást követő reakcióból álló összetett folyamat sebességét a lassúbb első részfolyamat határozza meg, ebből következik, hogy ez az összetett reakció kinetikusan elsőrendű.

Összetett reakcióknál a molekularitás és a rendűség sosem egyezik meg. Ezen utóbbi nemcsak pozitív egész szám, hanem törtszám, ill. zérus is lehet.

A reakciósebességre vonatkozó, eddig megadott összefüggésekből kiolvasható, hogy a reakciósebesség nem állandó, hanem az esetek döntő többségében az idővel csökken. A csökkenés mértékét az  $A, B$  és  $C$  komponens fogyása, valamint a részrendek határozzák meg. A reakciósebesség kezdetben a legnagyobb, majd a reagáló anyagok koncentrációjának csökkenésével monoton csökken.

A továbbiakban a sebességi differenciálegyenletek főbb típusaival, és izoterm körülményekre vonatkozó megoldásaival foglalkozunk. Feltételezzük, hogy a reaktív rendszer térfogata a kémiai reakció során nem változik.

#### 4. Elsőrendű kémiai reakciók kinetikája

Ahhoz, hogy a koncentrációk időbeli változását meghatározhassuk, a sebességi egyenletet meg kell oldanunk. Matematikai szempontból a legegyszerűbb kinetikai egyenlet az elsőrendű folyamat egyenlete, mert ebben az időn kívül csak egyetlen változó (koncentráció) van. Az elsőrendű kinetika általánosított egyenlete a következő:



azaz az  $A$  komponensből a  $T$  jelű termék képződik.

A sebességi egyenlet:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[T]}{dt} = k[A] \quad (26)$$

A fenti egyenletből látszik, hogy két lehetőségünk van. Meghatározhatjuk  $A$  fogyásának vagy  $T$  képződésének a kinetikáját. Vizsgáljuk meg először  $A$  fogyását! Tegyük fel, hogy a  $t = 0$  kezdeti időpontban  $A$  koncentrációja  $A_0$ . A (26)-os differenciálegyenletet integrálással oldhatjuk meg az ismert módon:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \quad (27)$$

A megoldás:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (28)$$

illetve

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (29)$$

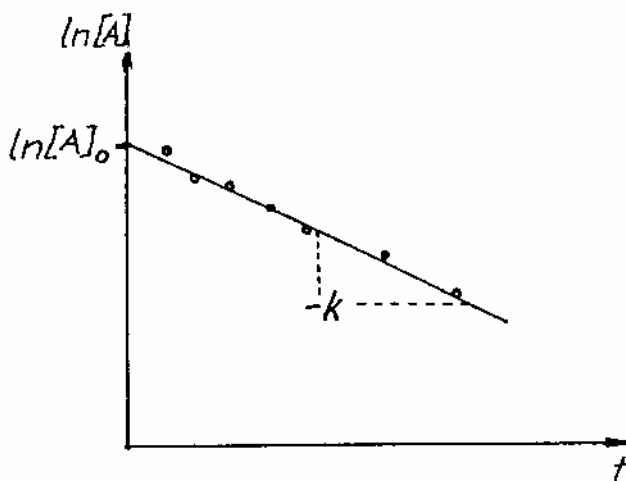
Elsőrendű reakciónál a koncentráció az idő függvényében exponenciálisan, a koncentráció logaritmus pedig lineárisan csökken. Megadhatjuk a termék keletkezésének időfüggését is. Ha a  $t = 0$  időpontban nem volt termék jelen, azaz  $T_0 = 0$ , akkor a sztöchiometriából következik, hogy

$$T = A_0 - A \quad (30)$$

(29) és (30) egybevetése alapján a termék képződésének kinetikájára azt írhatjuk, hogy

$$T = A_0 \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (31)$$

A (28) egyenlet segítségével eldönthetjük, hogy egy adott reakció elsőrendű-e. Ez a legegyszerűbben grafikus úton végezhető el úgy, hogy ábrázoljuk  $\ln A$ -t az idő függvényében és megállapítjuk, hogy a mérési pontok egyenesre esnek-e. Egyenes esetén a reakció elsőrendű, a meredekségből pedig meghatározható a sebességi állandó numerikus értéke.



1. ábra.

Elsőrendű reakcióra vonatkozó koncentráció-idő függvény linearizált alakja

Vegyük észre azt, hogy elsőrendű reakció esetén a sebességi állandó meghatározásához nincs szükség a reakció tényleges kezdeti körülményeinek (kezdeti koncentráció, kezdeti idő) ismeretére. Ha a kémiai folyamat elindítása után kivett első minta időpontját és koncentrációját önkényesen nulla időnek és  $A_0$ -nak vesszük, akkor is helyes eredményt kapunk a sebességi állandóra vonatkozóan.

A reakciókinetikában gyakran használják a felezési idő fogalmát. Ez alatt azt az időtartamot értjük, amely alatt a reaktáns koncentrációja az eredeti érték felére csökken. Jelöljük a felezési időt  $t_{1/2}$ -del. A definíció szerint



$$t = t_{1/2}, \quad \text{ha} \quad A = \frac{1}{2} A_0$$

A (29)-es egyenlet alapján rögtön adódik, hogy

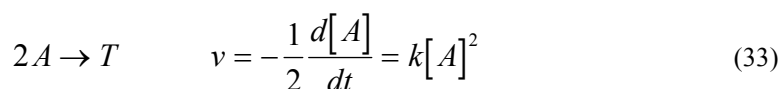
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (32)$$

azaz elsőrendű reakció esetén a felezési idő független a reaktáns koncentrációjától, a koncentrációk ismételt feleződése is ugyanannyi ideig tart, mint az első feleződés. Ezt szemléletesen mutatja a 3. ábra.

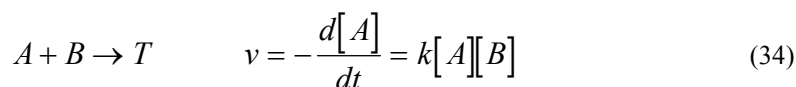
Az elsőrendű reakciók viszonylag ritkák. A nitrogénpentoxid bomlásán kívül a radioaktív izotópok bomlása, valamint az intramolekuláris átrendeződések egy része tartozik ide.

## 5. Másodrendű reakciók kinetikája

A másodrendű reakcióknak az alábbi két esete fordulhat elő:



vagy



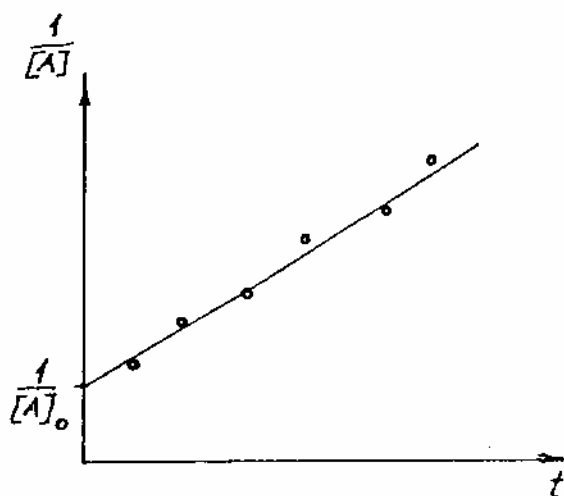
A továbbiakban foglalkozunk először az egyszerűbb (33)-as összefüggéssel megadott esettel. Az integrálás után - feltéve, ha  $t = 0$ -nál  $A = A_0$  - azt kapjuk, hogy

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt \quad (35)$$

illetve

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + 2kt[A]_0} \quad (36)$$

(35) alapján egy bomlási reakció akkor tekinthető másodrendűnek, ha  $1/A$ -t ábrázolva az idő függvényében, egyenest kapunk, melynek meredekségéből a sebességi állandó numerikus értéke meghatározható.



2. ábra.

Másodrendű bomlások kinetikájának linearizált formája

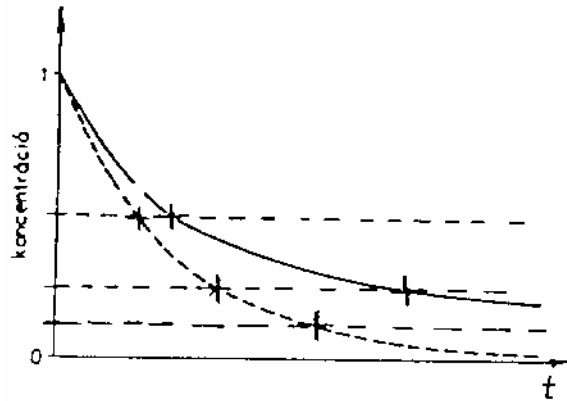
A felezési időt is meghatározhatjuk az előző fejezetben megadott módon. Erre azt kapjuk, hogy

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k[A]_0} \quad (37)$$

azaz a másodrendű bomlásnál a felezési idő függ a reaktáns kezdeti koncentrációjától (v.ö. az elsőrendű reakció felezési idejével!). Ennek következtében a koncentrációk ismételt feleződéséhez egyre hosszabb idő szükséges. Pl. másodrendű bomlásnál kétszer annyi ideig kell várni a második koncentráció feleződésére, mint az elsőre.

Érdeemes összevetni az első és a másodrendű bomlások kinetikáját. Vajon melyik esetben nagyobb a reakciósebesség? Ezt az összehasonlítást akkor tudjuk megtenni, ha a kezdeti sebességek azonosak.

A 3. ábra mutatja az  $A$  komponens koncentrációjának a változását az idő függvényében elsőrendű (---) és másodrendű (—) reakciók esetén, ha a kezdeti sebességek azonosak. Az ábrán látható, hogy a koncentrációváltozás üteme az elsőrendű reakciónál nagyobb, így a reakciósebesség is. Ugyanannyi idő alatt az elsőrendű reakció esetén nagyobb a konverzió, és ez a különbség nő az idő előrehaladtával.



3. ábra.

Első- (---) és másodrendű (—) bomlások kinetikájának jelleggörbéje

A (34)-es egyenlettel megadott  $A + B \rightarrow T$  típusú másodrendű reakció differenciál-egyenletének megoldása nem olyan egyszerű, mint az eddigieké. Mielőtt erre rátérnénk, vizsgáljuk meg a problémát a következő egyszerűsítő feltételek mellett. Válasszuk meg a két komponens kezdeti koncentrációját úgy, hogy azok egyezzenek meg:  $A_0 = B_0$ . Ha nincs különbség a sztöchiometriai számokban, akkor  $A$  és  $B$  fogyása azonos ütemű, és így  $B$  helyébe  $A$ -t írva (34)-ből (33)-hoz hasonló egyenletet kapunk. (Az egyetlen különbség a most hiányzó 2-es faktorból adódik.) Az integrált egyenlet - a kettes tényezőtől eltekintve - megegyezik a (35) egyenlettel.

Egy másik egyszerűsítési lehetőség abból adódik, ha az egyik reaktánst a másikhoz képest nagy feleslegben alkalmazzuk:  $B_0 \gg A_0$ . A  $B$  komponens nagy feleslege esetén  $B$  koncentrációja gyakorlatilag állandó marad ( $B_0$ ) a kémiai folyamat során. Így a sebességre azt írhatjuk, hogy

$$v = k A B_0, \quad v = k' A, \quad \text{ahol} \quad k' = k B_0 \quad (38)$$

Vegyük észre azt, hogy ezzel az eljárással az eredetileg másodrendű reakciót - a koncentrációk alkalmas megválasztásával - elsőrendűvé tettük. Ezt a módszert igen gyakran használják a reakciórend látszólagos csökkentésére.

Térjünk most vissza a (34)-es egyenlethez. Ahhoz, hogy ezt integrálni tudjuk, ki kell fejeznünk  $B$ -t  $A$  segítségével. Ha a sztöchiometriai együtthatók megegyeznek, akkor az  $A$  és  $B$  komponensek fogyása is megegyezik, tehát

$$A_0 - A = B_0 - B \quad (39)$$

ahol  $A_0$  és  $B_0$  a  $t = 0$  időponthoz tartozó kezdeti koncentrációk. Behelyettesítve (39)-et (34)-be, azt kapjuk, hogy

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = - \int_0^t k dt \quad (40)$$

Figyelembe véve a következő integrálási szabályt (1. Függelék):

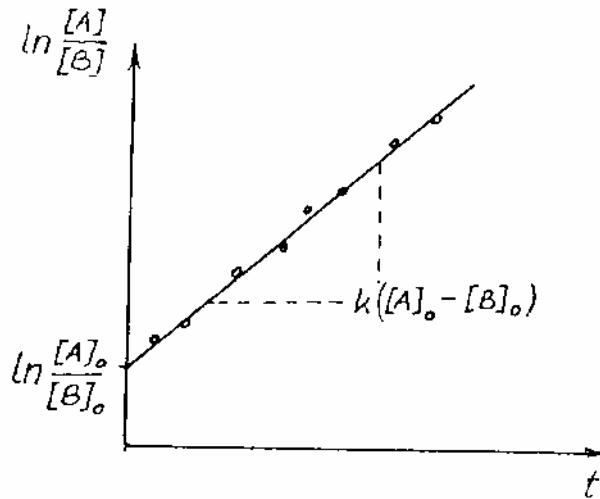
$$\int \frac{1}{x(p + sx)} dx = -\frac{1}{p} \ln \frac{p + sx}{x} \quad p \neq 0 \quad (41)$$

az eredmény a következő:

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = kt \quad (42)$$

Látható, hogy  $A_0 = B_0$  esetén a fenti egyenlet értelmét veszti. Ebben az esetben azonban (34) átmegy a (33)-as sebességi egyenletbe, és így a megoldást a (35)-ös egyenlet adja a kettes szorzótényező nélkül.

Ahhoz, hogy egy kémiai reakcióról eldöntsük, hogy a (42)-vel megadott másodrendű kinetika szerint játszódik-e le, célszerű az  $\ln \frac{[A]}{[B]}$  mennyiséget az idő függvényében ábrázolni.



4. ábra.

Másodrendű reakció kinetikai egyenletének linearizált formája

Ha a kísérleti pontok egy egyenesre esnek, akkor valóban másodrendű kinetikával van dolgunk. Az illesztett egyenes iránytangenséből a sebességi együttható értéke meghatározható.

Másodrendű reakciónál - attól függően, hogy melyik komponensre vonatkoztatjuk - kétféle felezési időt definiálhatunk. Az  $A = 1/2 A_0$  feltétel esetén

$$t_{1/2}^A = \frac{1}{k([A]_0 - [B]_0)} \ln \frac{[B]_0}{2[B]_0 - [A]_0} \quad (43)$$

a

$$B = 1/2 B_0$$

esetén pedig

$$t_{1/2}^B = \frac{1}{k([A]_0 - [B]_0)} \ln \frac{2[A]_0 - [B]_0}{[A]_0} \quad (44)$$

Megjegyezzük, hogy az  $A = 1/2 A_0$  feltétel csak akkor jelenti automatikusan a  $B = 1/2 B_0$  teljesülését, ha a kiindulási elegyben a két komponens azonos koncentrációban van jelen, azaz  $A_0 = B_0$ .

Tipikus másodrendű reakció a hidrogén-jodid keletkezése hidrogénből és jodból.

## 6. Összetett reakciók kinetikája

A legtöbb kémiai reakcióban a végtermékek nem egyetlen lépésben képződnek, hanem a reakció több lépésen keresztül folyik le. Igen gyakori, hogy olyan köztitermékek is keletkeznek, amelyek nem jelennek meg a reakció sztöchiometriai egyenletében. A továbbiakban az összetett kémiai reakciókat több egyszerű (elemi) reakció kombinációjának fogjuk fel, és a reaktív rendszer

kinetikai viselkedését ezen elemi folyamatok egymást követő vagy egymás mellett lejátszódó eseményeinek tekintjük. A fentiekből azonnal következik, hogy az összetett reakciók sebességi egyenlete mindig több tagból áll. Továbbra is az izoterm körülmények között lejátszódó reakciók kinetikáját vizsgáljuk. A teljesség igénye nélkül csak a legegyszerűbb, tipikus eseteket mutatjuk be.

### 6.1 Egyensúlyra vezető kémiai reakciók

Megfordítható kémiai reakciónál két ellentétes irányú átalakulás zajlik egyidőben, annak ellenére, hogy a bruttó folyamat egyetlen sztöchiometriai egyenlettel jellemezhető. Tekintsük pl. a következő általános reakcióegyenletet:



A két nyíl most azt jelenti, hogy az  $A \rightarrow B$  és a  $B \rightarrow A$  átalakulás egyidejűleg lejátszódhat  $k_1$  és  $k_2$  sebességi együtthatókkal. Ennek megfelelően a sebességi egyenlet a következő:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (46)$$

Tudjuk, hogy bizonyos idő után beáll a kémiai egyensúly, amely az  $A_e$  és  $B_e$  egyensúlyi koncentrációkkal jellemezhető. Mivel egyensúlyban  $v = 0$ , ebből következik, hogy

$$k_1 A_e = k_2 B_e \quad (47)$$

Könnyen belátható, hogy az egyensúlyi koncentrációk hányadosa - az egyensúlyi állandó - a sebességi együtthatók hányadosával egyezik meg.

$$K = \frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_1}{k_2} \quad (48)$$

ahol  $K$  jelenti az egyensúlyi állandót. A fenti összefüggés jelentősége abban áll, hogy az egyensúlyi koncentrációk mérésével meghatározhatjuk a sebességi állandók hányadosát.

A (46)-os sebességi egyenlet megoldása érdekében fejezzük ki a  $B$  komponens koncentrációját  $A$  segítségével. Mivel a sztöchiometriai együtthatók értéke 1, ezért írhatjuk, hogy

$$B = A_0 - A \quad (49)$$

továbbá azt, hogy

$$[A]_e = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0 \quad (50)$$

$$[B]_e = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 \quad (51)$$

Ezek figyelembevételével a (46)-os sebességi egyenlet a következő alakban írható:

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)([A] - [A]_e) \quad (52)$$

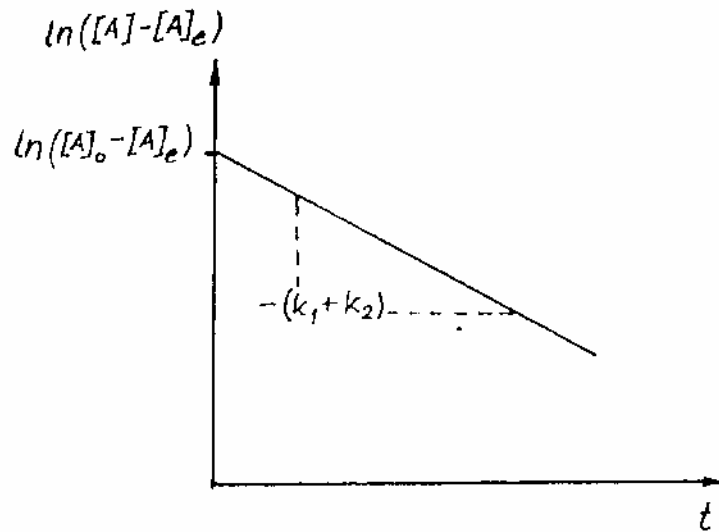
Ennek integrálása a következő eredményt adja:

$$\ln \frac{[A] - [A]_e}{[A]_0 - [A]_e} = -(k_1 + k_2) t \quad (53)$$

Vegyük észre, hogy ez az egyenlet az elsőrendű reakció kinetikai egyenletéhez hasonlít.

Ha  $\ln(A - A_e) - t$  az idő függvényében ábrázoljuk, akkor olyan egyenest kapunk, amelynek iránytangense az oda- és visszairányú reakciók sebességi állandóinak negatív előjellel vett összege.

A kinetikai viselkedésből tehát meghatározható  $k_1$  és  $k_2$  összege, az egyensúlyi elegy összetételéből pedig  $k_1$  és  $k_2$  hányadosa. Így mindkét sebességi állandó értékét kiszámíthatjuk. Az itt ismertetett kinetikai viselkedéssel jellemezhető az izomerizáció, pl. az - és -glükóz mutarotációja vagy a -hidroxi-vajsav átalakulása -butirolaktonná.



5. ábra.

Megfordítható reakciók kinetikai egyenletének linearizált alakja

## 6.2 Párhuzamos reakciók

Kémiai reakciók nemcsak az előző fejezetben tárgyalt ellentétes irányban, hanem párhuzamosan, egymással versengve is végbemehetnek. Gondoljunk például arra, hogy a toluol nitrálásakor orto, meta és para helyzetű nitro-toluol képződik. Vizsgáljuk meg a párhuzamos kémiai reakciók alábbi leegyszerűsített modelljét. Keletkezzék az A jelű komponensből B és C jelű termék  $k_1$  és  $k_2$  sebességi együtthatókkal.



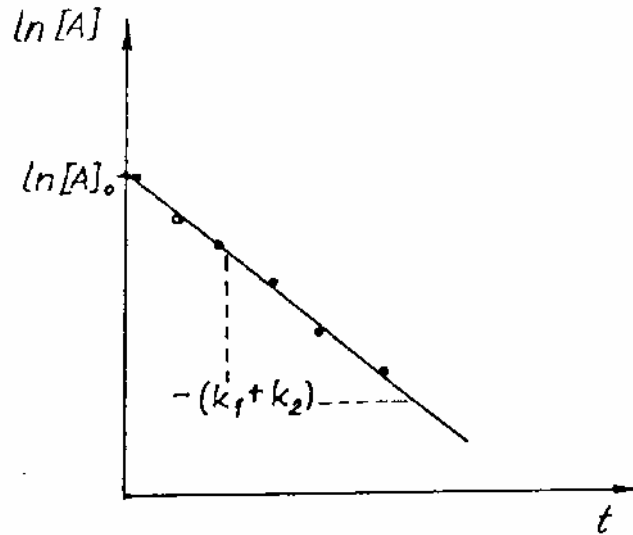
A sebességi egyenlet ebben az esetben a következő:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A] \quad (55)$$

Ez az egyenlet azonos (26)-tal, azzal a különbséggel, hogy a (26)-ban szereplő sebességi állandó helyett most a két sebességi állandó összege van. A sebességi egyenlet integrálása után azt kapjuk, hogy

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad (56)$$

azaz, ha  $\ln A$ -t ábrázoljuk az idő függvényében, akkor olyan egyenest kapunk, amelynek meredeksége megadja a két párhuzamos folyamat sebességi állandóinak negatív összegét.



6. ábra.

Párhuzamos reakciók kinetikai egyenletének linearizált alakja

Vizsgáljuk meg azt, hogy a  $B$  és  $C$  komponensek aránya mitől függ.  $B$  és  $C$  keletkezésére felírhatjuk, hogy

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \quad (57)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \quad (58)$$

A fenti két egyenletet egymással elosztva azt kapjuk, hogy

$$\frac{\frac{d[B]}{dt}}{\frac{d[C]}{dt}} = \frac{d[B]}{d[C]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (59)$$

A fenti egyenletekből látszik, hogy  $B$  és  $C$  aránya  $k_1$  és  $k_2$  - től függő állandó, független a reakció időtartamától. Könnyen belátható az is, hogy a  $B/C$  arány a reakció rendűségétől is független.

Ennek integrálásával azt kapjuk, hogy tetszőleges  $t$ -nél

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (60)$$

Elegendő tehát valamilyen időpillanatban meghatározni  $B$  és  $C$  koncentrációját ahhoz, hogy  $k_1$  és  $k_2$  arányát kiszámíthassuk.

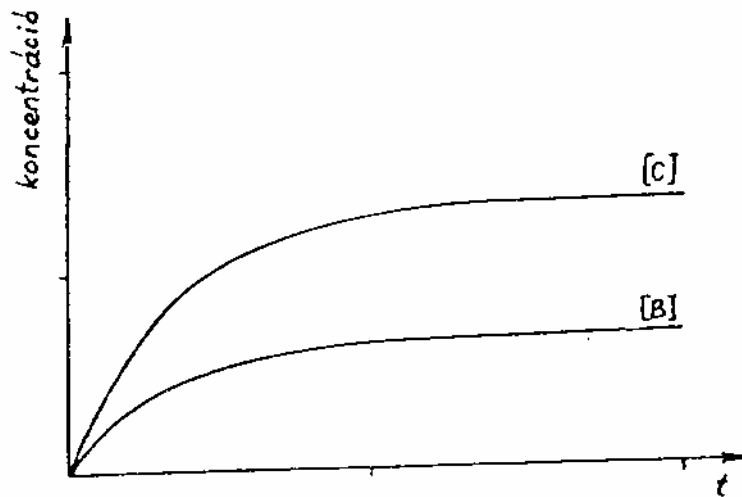
Az (57)-es és (58)-as sebességi egyenletek megoldásával megkaphatjuk  $B$  és  $C$  termékek képződésének a kinetikáját. A megoldáshoz ki kell fejeznünk  $A$ -t  $B$ -vel, ill.  $C$ -vel. Vegyük figyelembe, hogy a sztöchiometria miatt érvényes a következő összefüggés:

$$A_0 = A + B + C \quad (61)$$

Az (56)-os, (60)-as és (61)-es egyenletek felhasználásával a megoldás a következő:

$$[B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \quad (62)$$

$$[C] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \quad (63)$$



7. ábra.

Az egymás mellett keletkező komponensek koncentrációjának időfüggése  $k_2 = 2k_1$  esetén

### 6.3 Sorozatos (konzekutív) reakciók

Igen gyakori eset, hogy a reaktánsok köztitermékeken keresztül alakulnak át a reakció végső termékeivé. Ilyen reakció például a szén-sav disszociációja:



A legegyszerűbb sorozatos reakció két egymás után következő elsőrendű reakcióból áll.



Az  $A$  vegyületből a  $B$  köztitermék megjelenésével a  $C$  végtermék keletkezik. A bruttó sztöchiometriai egyenlet:  $A \rightarrow C$ . A három reakciópartner koncentrációváltozásának sebességére a következő differenciálegyenleteket írhatjuk fel:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (65)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (66)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (67)$$

A folyamat első lépése elsőrendű reakció, így  $A$  monoton csökken.

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (68)$$

A  $B$  köztitermék koncentrációjának időbeli változása az első és a második részfolyamat sebességének a viszonyától függ. Ha a  $B \rightarrow C$  reakció sokkal lassabb, mint az  $A \rightarrow B$ , akkor a  $B$  komponens felhalmozódik a reakció során. Ellenkező esetben a köztitermék koncentrációja a reakció egész lefolyása alatt elhanyagolhatóan kicsi. A  $C$  végtermék koncentrációja monoton növekszik.

Határozzuk meg  $B$  és  $C$  komponens koncentrációjának időfüggését. Helyettesítsük be a (68)-as egyenletet a (66)-os differenciálegyenletbe.

Ekkor

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B] \quad (69)$$

Az integrálás után - annak feltételezésével, hogy kezdetben a B anyag nem volt jelen, azaz  $B_0 = 0$  - azt kapjuk, hogy

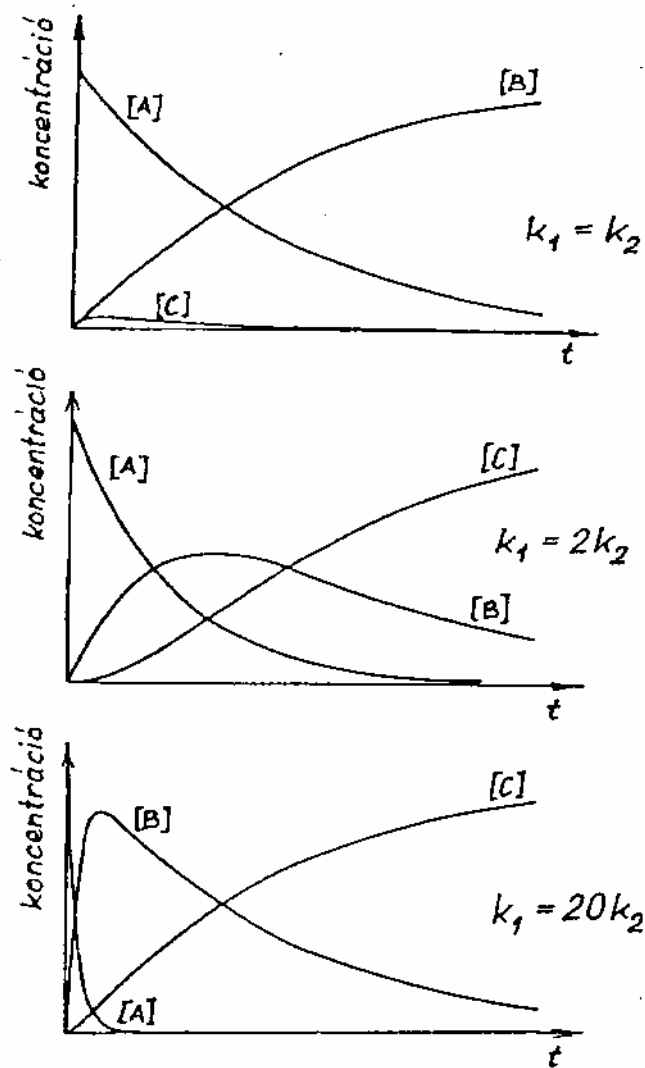
$$[B] = \frac{[A]_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (70)$$

A végtermék koncentrációját a következő - bármely időpillanatban érvényes összefüggés felhasználásával fejezhetjük ki:

$$A_0 = A + B + C \quad (71)$$

Ebből, valamint a (68)-as és a (70)-es egyenletről következik, hogy

$$[C] = [A]_0 \left( 1 + \frac{1}{k_2 - k_1} (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}) \right) \quad (72)$$



8 ábra.

A kiindulási anyag, a közti- és a végtermék koncentrációjának változása az idővel a legegyszerűbb sorozatos reakció esetén

A 8. ábrán mutatjuk be a (68), (70) és (72)-es összefüggésekkel számított koncentráció - idő függvényeket a sebességi együtthatók különböző értékeinél.



Az ábrán látható, hogy a köztitermék koncentrációja az idő függvényében maximumot mutat. A maximum helye és nagysága nagymértékben függ  $k_1$  és  $k_2$  viszonyától.  $B$  koncentrációmaximuma annál kisebb, minél nagyobb a  $k_2/k_1$  arány. A  $B$ -t görbe - a maximum után - annál meredekebben csökken, minél nagyobb  $k_1$  és  $k_2/k_1$ . Ha a köztitermék kinyerése a cél, akkor célszerű a  $B_{\max}$ -hoz tartozó  $t = t_{\max}$  időpontban leállítani a reakciót. Ezt az időt a (70)-es egyenlettel megadott  $B = f(t)$  függvény szélsőértékének (maximumának) megkeresésével kaphatjuk meg, a

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \quad \left( \frac{d^2[B]}{dt^2} < 0 \right)$$

egyenlet megoldásával.

A maximum helyhez tartozó időre azt kapjuk, hogy

$$t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (73)$$

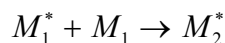
A 8. ábrán az is látható, hogy a reakció kezdetekor a  $C$  végtermék képződési sebessége kicsi, de a reakció előrehaladtával fokozatosan növekszik, majd újra csökken. Ez a viselkedés abban nyilvánul meg, hogy a  $C = f(t)$  függvénynek inflexiója van. Az inflexió pontot a  $t_{\max}$  időpontban érjük el.

A  $k_1$  és  $k_2$  sebességi együtthatók meghatározása viszonylag egyszerű, ha  $A$  és  $B$  anyag koncentrációja az idő függvényében követhető. Az anyag koncentrációjának csökkenéséből  $k_1$  közvetlenül adódik (1. 4. fejezetet).  $B$  maximum helyzetéből pedig a (73)-as egyenlet felhasználásával megkaphatjuk  $k_2/k_1$ -et.

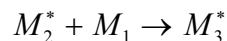
Előfordulhat az is, hogy a sorozatos reakció nem két, hanem igen sok lépésből áll. Ilyen minden radioaktív bomlási sor vagy a polimerizációs folyamatok. A sorozatreakciók e speciális típusát láncreakciónak nevezzük. A kémiai láncreakciók három fő folyamatra bonthatók: lánckezdet, láncterjedés és láncvégződés. A láncképződést az iniciálás indítja meg, melynek során gyökképző anyagok, pl. peroxidok bomlanak el hő vagy fény hatására. A képződő gyökök olyan reakcióciklust indítanak el, amely folytonosan ismétlődik, egészen addig, míg a láncterjedés más reakciók következtében megszűnik. Példaként tekintsük a polimerizáció egyszerű modelljét. Az iniciátor bomlásának hatására a rendszerben  $M_1^*$  aktivált monomer jelenik meg.



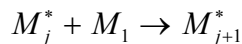
Ez az aktivált monomer stabil monomerrel aktivált  $M_1^*$  dimert képez.



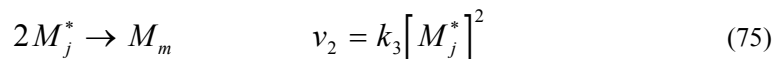
További stabil monomerek is közreműködnek a lánctovaterjedésében:



$$v = k_2[M_j^*][M_1]$$



Végül a lánctovaterjedés az aktivált lánctagok reakciója miatt leáll:



A polimerizációs folyamat egzakt matematikai tárgyalása a (65), (66) és (67) differenciálegyenlet-rendszerhez hasonló, de a nagyszámú lánctag miatt, annál jóval több egyenletet tartalmazó rendszer megoldását igényelné. Ez reménytelen feladat. A probléma megoldását jelentősen megkönnyíti, ha feltételezzük azt, hogy a lánckezdet és a lánctovaterjedés azonos sebességgel megy

$$v_1 = v_3 \quad \text{azaz} \quad k_1[I] = k_3[M_j^*]^2 \quad (76)$$

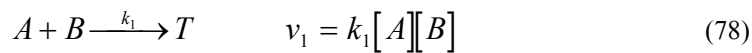
A polimerizáció sebessége a fenti egyenlet felhasználásával a következőképpen adható meg:

$$v_2 = k_2 [M_j^*] [M_1] = k_2 \left( \frac{k_1}{k_3} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M_1] \quad (77)$$

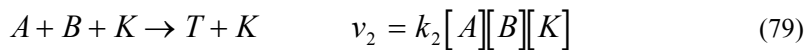
Vegyük észre azt, hogy a polimerizációs reakcióban az iniciátor részrendje nem egész szám, hanem tört! "Általában igaz, hogy tört reakciórendűség láncreakcióra utal.

#### 6.4 Homogén katalízis

Régóta ismert kísérleti tapasztalat, hogy bizonyos - a reakciótól sztöchiometriailag idegen - anyagok jelentősen megváltoztatják a reakciósebességet. A katalizátorok olyan anyagok, amelyek a reakciósebességet növelik. Ha a katalizátor a reakcióeleggyel azonos fázisban van, akkor homogén-, ha másik fázisban van, akkor heterogén katalizisról beszélünk. A továbbiakban először a homogén katalízisre vonatkozó legfontosabb kinetikai összefüggéseket vizsgáljuk meg. Tekintsük a következő, nem katalitikus reakciót.



A  $K$  jelű katalizátor hatására a következő reakció játszódik le:



Látható, hogy az eredetileg másodrendű kinetika katalizátor jelenlétében harmadrendűvé válik. Mivel a kémiai átalakulás során mindkét folyamat lejátszódik, ezért a teljes sebességi egyenletben a két részfolyamat sebességének az összege lesz:

$$v = v_1 + v_2 = k_1 [A][B] + k_2 [A][B][K] = (k_1 + k_2 [K]) [A][B] \quad (80)$$

A fenti sebességi egyenletben a "látszólagos sebességi állandó"  $k_1 + k_2 K$  korántsem állandó, hanem függ a katalizátor koncentrációjától. Mivel  $k_2 K$  minden esetben pozitív, ezért a sebesség növekszik. Katalízisről általában csak akkor beszélünk, ha  $k_2 K \gg k_1$ , azaz a sebességmeghatározó folyamat a katalizátor koncentrációjától függ. A katalízis mértékére felvilágosítást adó  $k_2$  sebességi állandót a (80)-as összefüggés segítségével határozhatjuk meg, például úgy, hogy változó katalizátor koncentráció mellett mérjük meg a másodrendű folyamat látszólagos sebességi állandóját. Az 5. fejezetben leírt módon, a katalizátor nélküli reakció kinetikájából  $k_1$ , katalizátor jelenlétében felvett kinetikából pedig  $k_1 + k_2 K$  érték kapható meg. Így a katalizátor koncentráció ismeretében  $k_1$  és  $k_2$  numerikus értéke meghatározható. Fontos megemlíteni, hogy a katalizátor csak a reakciósebességet gyorsítja, egyensúlyi reakciónál az egyensúlyi állandóra nincs hatása.

#### 6.5 Enzimreakciók kinetikája

Az enzimek - vagy más néven fermentumok (biokatalizátorok) - az élő szervezetben működő fehérje természetű, katalizátor hatású anyagok. Az enzimek katalitikus hatásának fő jellegzetessége a nagyfokú szелеktivitás, ami azt jelenti, hogy adott enzim csak meghatározott kémiai természetű anyaggal, a szubsztrátummal lép kapcsolatba. Az enzim-szubsztrát kapcsolódás kémiaiilag meghatározott részen, az ún. aktív centrumon történik meg. A tapasztalatok szerint ugyanaz az enzim katalizálja az oda- és visszairányuló folyamatokat is, így az enzimreakciók a megfordítható reakciókra vonatkozó kinetikai tulajdonságokat is mutatják. A kinetikai vizsgálatokhoz tekintsük az enzimhatás legegyszerűbb modelljét, amely két egymást követő lépésből áll. Az első lépésben az  $E$ -vel jelölt enzim az  $S$ -sel jelölt szubsztrátummal  $ES$  jelű komplexet képez. Ez a komplexképződés megfordítható folyamat. A reakció második lépésében az  $ES$  komplex  $T$  jelű termékre és szabad enzimre bomlik. A folyamat tehát a következő:



A termék keletkezési sebességére a következő differenciálegyenletet írhatjuk fel:

$$\frac{d[T]}{dt} = k_3 [ES] \quad (83)$$

Az enzim - szubsztrát komplex koncentrációjának időbeli változása a következőképpen írható fel a (81) és (82) egyenletnek megfelelően:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] \quad (84)$$

Jelentősen megkönnyíti a dolgunkat az, ha feltételezzük, hogy a reakció során az enzim - szubsztrát koncentráció állandó:  $\frac{d[ES]}{dt} = 0$ . Ez az eset a sztöchiometria ( $[E]_0 = [E] + [ES]$ ) figyelembevételével az enzim - szubsztrát komplex stacionárius koncentrációjára azt adja, hogy

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_2 + k_3} \quad (85)$$

Célszerű bevezetni a  $K'_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$  ú.n. Michaelis állandót.

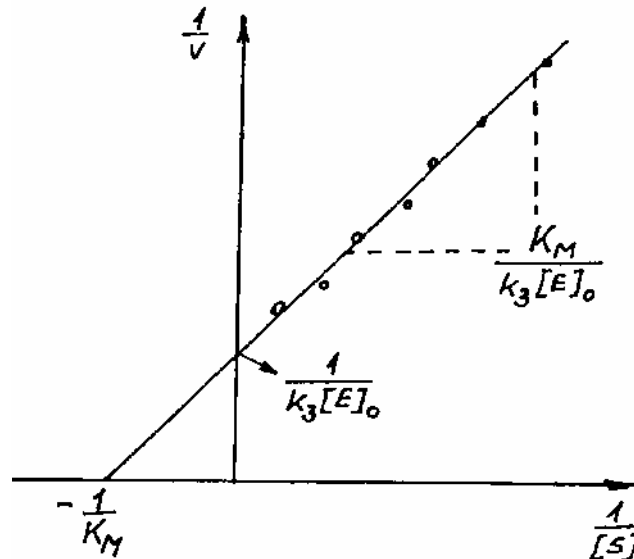
Ekkor a reakciósebesség a következő kifejezéssel adható meg, amelyet Michaelis-Menten egyenletnek nevezünk:

$$v = \frac{k_3[E]_0[S]}{K_M + [S]} \quad (86)$$

A  $k_3$  és  $K_M$  jellemző állandók kísérleti meghatározásához linearizáljuk a fenti egyenletet a következő módon:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{k_3[E]_0} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{k_3[E]_0} \quad (87)$$

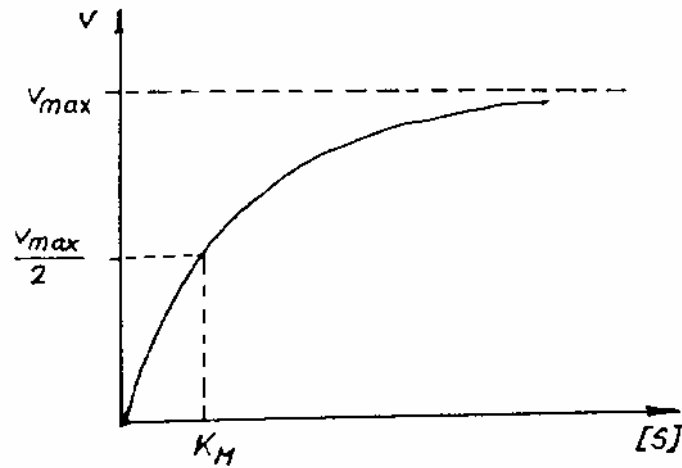
Ha tehát a reakciósebesség reciprokát ábrázoljuk a szubsztrátkoncentráció reciprokának a függvényében, akkor olyan egyenest kapunk, amelynek iránytangenséből és tengelymetszetéből  $k_3$  és  $K_M$  meghatározható.



9.ábra.  
Enzimreakciók kinetikájának linearizált ábrázolása

Érdeemes megvizsgálni a Michaelis-Menten egyenlet kinetikai tulajdonságait. Ha az  $S$  szubsztrátkoncentrációt minden határon túl növeljük, akkor a reakciósebesség véges határértékhez tart:  $v_{\max} = k_3E_0$ . Ennek megfelelően a (86)-os egyenletet a következő formában is megadhatjuk:

$$v = v_{\max} \frac{[S]}{K_M + [S]} \quad (88)$$

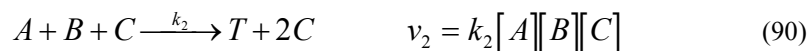
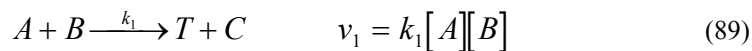


10. ábra.

A Michaelis/Menten kinetika alapján meghatározott sebesség jellegzetes szubsztrátkoncentráció függése. Az enzimreakciókra oly jellegzetes reakciósebesség - szubsztrátkoncentráció görbét a 10. ábrán mutatjuk be.

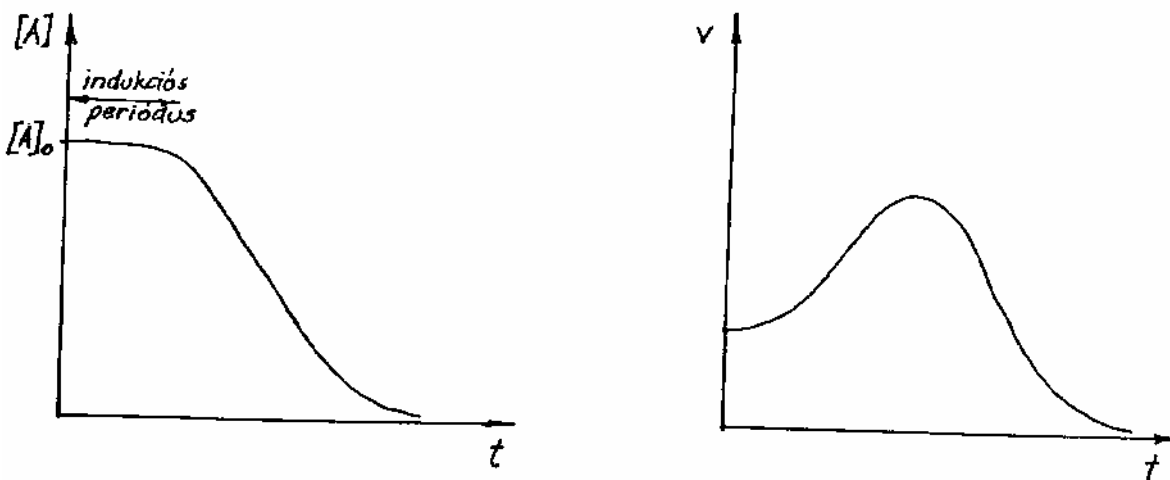
### 6.6 Autokatalízis (öngyorsító reakció)

Az eddigiek során csak olyan kémiai reakciókkal foglalkoztunk, amelyek során a magárahagyott rendszerben a reakciósebesség időben csökkent az egyensúlyi zérus értékig. A kísérleti tapasztalatok szerint előfordul az is, hogy a reaktív rendszerben az egyes komponensek termelődési sebessége, vagy egyes lépések sebessége időben növekszik még akkor is, ha a rendszer zárt (izoterm). Erre példa az észterek hidrolízise sav katalizátor jelenlétében. Az autokatalízis a katalízis olyan sajátos esetét jelenti, amelynek során valamely kémiai reakció végterméke a katalizátor, így képes a reakció gyorsítására. Vizsgáljuk meg az autokatalízis egyik lehetséges modelljét. Az  $A$  és  $B$  komponensek reakciója  $T$  és  $C$  terméket eredményez. Ezek közül a  $C$  jelű katalizálja  $A$  és  $B$  reakcióját. Ekkor két kinetikai egyenlettel van dolgunk:



Az  $A$  komponens fogyására a következő differenciálegyenletet írhatjuk fel:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] + k_2[A][B][C] = (k_1 + k_2[C])[A][B] \quad (91)$$



11. ábra

Autokatalitikus reakciók jellegzetes koncentrációidő és sebességidő görbéi

Látható, hogy a fenti sebességi egyenletben a látszólagos sebességi együttható a  $C$  koncentrációjától függ. Mivel a  $C$  komponens a reakció során termelődik, így a reakció előrehaladtával a látszólagos sebességi együttható értéke növekszik. A reakció kezdetén, amikor még  $C$  igen kicsi, a reakciósebesség is kis érték, a reaktánsok koncentrációja csak igen lassan csökken. Ez az indukciós periódus az autokatalitikus reakciók tipikus jellemzője. Másik jellegzetesség az, hogy a végtermék ( $C$ ) hozzáadása a

reakcióegyhez megnöveli a reakciósebességet, illetve csökkenti az indukciós periódus idejét. A reakciósebesség mindaddig nő, amíg  $k_1 + k_2C$  növekedését nem kompenzálja  $AB$  csökkenése. Ezután a reakciósebesség már csak csökken.