

## 7. A rendűség meghatározásának kísérleti módszerei

A reakciókinetika egyik alapfeladata az, hogy meghatározza a reakciósebességnek a rendszer fizikai állapotától és összetételétől való függését. Az összetételtől való függésre a komponensek részrendje, valamint a reakció bruttó rendje ad felvilágosítást. Kémiai reakciók kinetikai vizsgálatánál általában az összetétel időbeli változását követik, majd az így kapott koncentráció - idő görbéket elemzik.

A kísérleti munka, amely a minőségi és mennyiségi kémiai elemzésből áll, nagy pontosságot igényel. A koncentrációváltozás követése lényegében analitikai feladat. Ha a reakció sztöchiometriája pontosan ismert, és a reakció jelentős mennyiségű köztttermék képződése nélkül játszódik le, akkor elegendő csak az egyik komponens fogyását vagy képződését követni az időben, hiszen a sztöchiometriai egyenlet útján adott a többi reakciópartner koncentrációjának időbeli változása.

A klasszikus kémiai elemzés módszereit csak lassú reakciók esetében alkalmazhatjuk, mivel az elemzési időnek sokkal rövidebbnek kell lennie annál az időtartamnál, ami alatt további lényeges koncentrációváltozás következik be. Ha erre nincs lehetőség, akkor a reakciót hűtéssel, hígítással, valamely reakciópartner vagy a katalizátor eltávolításával, inhibitor adagolásával le kell állítani, majd ezt követheti az összetétel meghatározása.

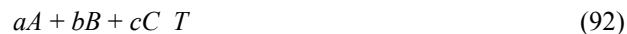
Előnyösebb a koncentrációváltozás valamely fizikai-kémiai módszerrel történő folyamatos nyomonkövetése. Elvben minden olyan mérőmódszer szóbajöhet, amelynél a mért mennyiség és valamely komponens koncentrációja között egyértelmű kapcsolat van. Gyakran alkalmaznak optikai és elektrokémiai módszereket. Pl. a reakciót követhetjük a megfelelő hullámhosszon mért abszorbancia változásával, vagy potenciometrikusán valamilyen ionszelektív elektród segítségével.

A rendűség, illetve a részrend meghatározására kifejlesztett módszereket két nagy csoportra oszthatjuk.

A differenciál-módszerek lényege az, hogy a koncentrációlefutási görbékből numerikus vagy grafikus differenciálással meghatározzuk az időderiváltak értékét, majd ezekből a reakciósebességet. Ezután az összetartozó reakciósebesség - koncentráció értékek ismeretében megkeressük a kinetikai egyenlet formáját és paramétereit. A módszer hátránya, hogy a kisebb-nagyobb mérési hibák a differenciálásnál jelentős pontatlanságot eredményezhetnek.

Az integrál-módszerek jellemzője, hogy a feltételezett sebességi egyenletet integráljuk, majd az eredményül kapott koncentráció - idő függvényeket vetjük össze a kísérleti adatokkal. E módszer általános alkalmazását megnehezíti az, hogy a sebességi egyenletek csak egyszerűbb esetekben integrálhatók zárt alakban.

A következőkben néhány gyakran alkalmazott differenciál-módszert mutatunk be a részrendűség, ill. rendűség kísérleti meghatározására. Tekintsük a következő általános reakciót:



ahol  $a$ ,  $b$  és  $c$  a megfelelő komponensek sztöchiometriai együtthatóit jelentik. A folyamatra vonatkozó sebességi egyenletet a következő alakban írjuk fel:

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \quad (93)$$

Célunk, és értékének a meghatározása.

A koncentráció változók ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ) számát az elegyösszetétel alkalmas megválasztásával csökkenthetjük. Ha például a reaktánsokat a sztöchiometriai egyenletnek megfelelően ekvivalens mennyiségben reagáltatjuk

$$\frac{1}{a}[A]_0 = \frac{1}{b}[B]_0 = \frac{1}{c}[C]_0 \quad (94)$$

akkor a (93)-as általános sebességi egyenlet a következőképpen egyszerűsödik:

$$v = k \left(\frac{b}{a}\right)^\beta \left(\frac{c}{a}\right)^\gamma [A]^{\alpha+\beta+\gamma} = k' [A]^{\alpha+\beta+\gamma} \quad (95)$$

Ezzel a módszerrel a koncentráció változók számát egyre csökkentettük. Természetesen ez a változó nemcsak  $A$  lehet, hanem  $B$  vagy  $C$  is.

A koncentráció változók számát másképpen is csökkenthetjük. Ha pl. az  $A$  komponens mellett az összes reaktánst nagy feleslegben alkalmazzuk, akkor  $B$  és  $C$  koncentrációja az átalakulás során gyakorlatilag nem változik,  $B_0$ -al és  $C_0$ -al megegyező marad. A (93)-as sebességi egyenletet most a következőképpen írhatjuk:

$$v = k[B]_0^\beta [C]_0^\gamma [A]_0^\alpha = k' [A]^\alpha \quad (96)$$

Így a feleslegben alkalmazott reakciópartnerekkel az eredetileg ++ rendű reakciót  $n$  rendűre csökkentettük. Természetesen a feleslegben adott komponensre nézve más választásunk is lehet, így analóg módon a B-re, ill. C-re vonatkozó és részrendeket is meghatározhatjuk.

A fenti két példa világosan mutatja, hogy a bruttó rend és a részrend meghatározásához elégséges egyetlen komponens koncentrációjának időbeli változását vizsgálni. A továbbiakban mi is ezt az utat követjük. Először a differenciál-módszert mutatjuk be.

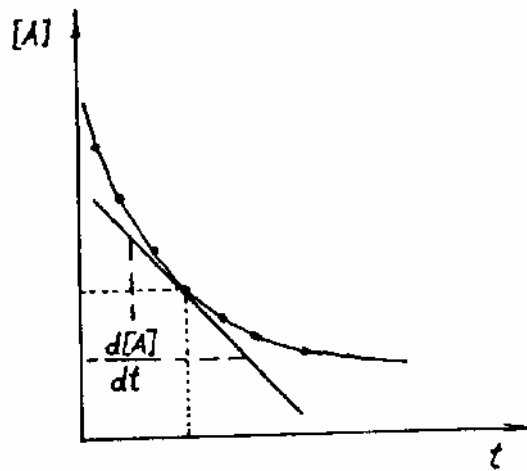
### 7.1 A rendűség meghatározása a sebességi egyenletből

Keressük a reakció rendűségét a következő általános formában:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (97)$$

ahol  $n$  - a körülményektől függően - lehet a bruttó rend, de lehet részrend is. A kísérletileg meghatározott koncentráció - idő függésből grafikus vagy numerikus differenciálással határozzuk meg  $-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$  értékét. Az így kapott adatokat a hozzájuk tartozó  $A$  koncentrációkkal rendezzük táblázatba úgy, hogy  $n$ -nek különböző értéket adva fejezzük ki (97)-ből a sebességi együtthatót.

$n$	$k$
0	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$
1	$-\frac{1}{a[A]} \frac{d[A]}{dt}$
2	$-\frac{1}{a[A]^2} \frac{d[A]}{dt}$
3	$-\frac{1}{a[A]^3} \frac{d[A]}{dt}$



Ha az összes  $\frac{d[A]}{dt}$  és  $A$  értékpárokhoz képezzük különböző  $n$  értéknél a

$$k = -\frac{1}{a[A]^n} \frac{d[A]}{dt} \quad (98)$$

hányadost, úgy  $k$ -ra csak akkor kapunk állandó (illetve az átlagérték körül ingadozó) értéket, ha  $n$  egyenlő a rendűséggel. Minden más esetben  $k$  határozott változást mutat.

További lehetőséget ad  $n$  meghatározására a (97)-es egyenlet logaritmálása. E szerint

$$\ln\left(-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}\right) = \ln k + n \ln[A] \quad (99)$$

Tehát, ha a reakciósebesség logaritmusát a megfelelő koncentráció logaritmusának függvényében ábrázoljuk, úgy, ha a reakció a (97)-es kinetikai egyenlet szerint megy végbe, egyenest kapunk, amelynek meredeksége megadja a rendűséget.

### 7.2 A kezdeti sebesség módszere

A kémiai reakciók kezdetén a  $t = 0$  időpontban a kezdősebesség (97) szerint a következő:

$$v_0 = k[A]_0^n \quad (100)$$

A kezdeti sebességet legegyszerűbben úgy határozhatjuk meg, hogy megmérjük valamelyik kiindulási komponens  $c$  koncentrációváltozását a reakció kezdeti (rövid)  $t$  időintervallumban, és a  $\frac{d[A]}{dt}$  differenciáhányadost a  $\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$  differenciahányadossal helyettesítjük.

$$v_0 = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \Big|_{t \rightarrow 0} \quad (101)$$

Ekkor megkapjuk az  $A_0$  kiindulási koncentrációhoz tartozó kezdeti sebességet. Ha most egy másik kísérlet során  $A_0$  értékét megváltoztatjuk, akkor változik  $v_0$  értéke is. Az összetartozó  $v_0$ - $A_0$  adatokból a (100)-as egyenlet logaritmált formájával

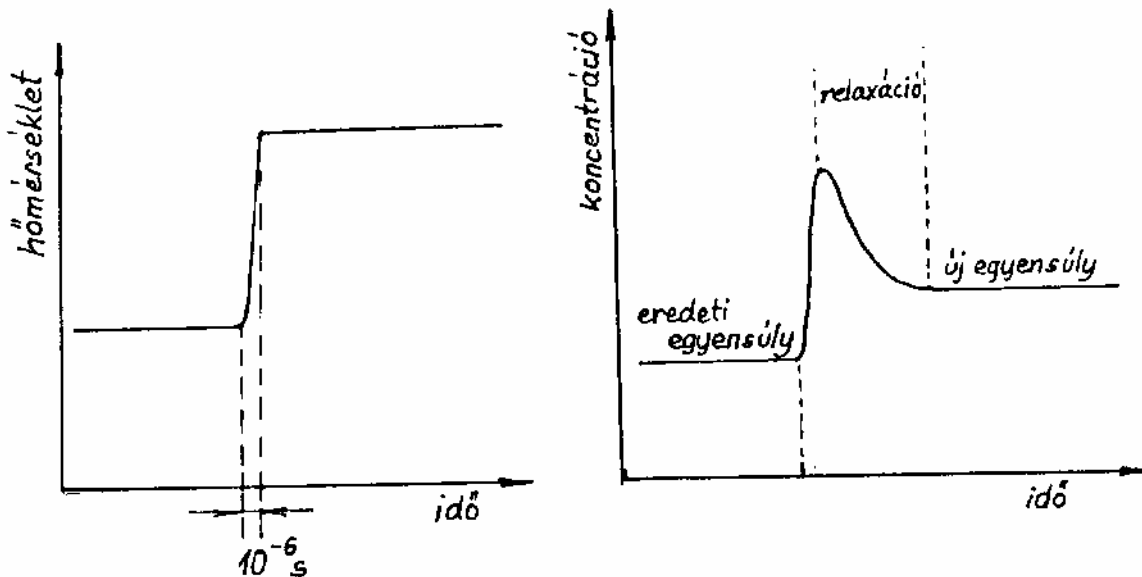
$$\ln v_0 = \ln k + n \ln[A]_0 \quad (102)$$

meghatározhatjuk  $n$  értékét.

Megjegyezzük, hogy ez a viszonylag egyszerű módszer csak akkor használható, ha a reakció kezdeti ideje pontosan ismert, továbbá olyan érzékeny analitikai módszer áll rendelkezésünkre, amely lehetővé teszi igen kis koncentrációváltozás pontos követését.

### 8. A kémiai relaxáció módszere

Ez a módszer igen gyors, megfordítható reakciók kinetikájának tanulmányozására alkalmas. Azon alapszik, hogy az egyensúly kismértékű megzavarása után a koncentrációk exponenciális módon csengenek le, (relaxálnak) az egyensúlyi értékük felé. A reaktív rendszert az egyensúlyi helyzetéből leggyakrabban a hőmérséklet hirtelen megváltoztatásával mozdítják ki. Igen gyors hőmérsékletváltoztatás pl. úgy érhető el, hogy a rendszert feltöltött kondenzátor lemezei közé helyezzük, majd a kondenzátort kisütjük. Ez a folyamat  $10^{-6}$  s idő alatt a kondenzátor energiájától függő mértékű hőmérsékletváltozást idéz elő. Ennek következtében a rendszer egyensúlyi állapota megváltozik, ami maga után vonja a koncentrációk megváltozását is. Az új egyensúlyi beállásnak kinetikáját valamely, a reakcióban résztvevő komponens koncentráció-változásából határozhatjuk meg.



Vizsgáljuk meg a következő reakciót az egyensúlyi állapot közelében



Az  $A$  reaktáns koncentrációjának változására felírhatjuk, hogy

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[C] \quad (104)$$

Jelöljük az egyensúlyi koncentrációkat  $A_e$ ,  $B_e$  és  $C_e$ -vel. Mozdítsuk ki a rendszert az egyensúlyi helyzetéből valamilyen hirtelen hatással. Jelöljük  $x$ -szel a "koncentráció kitérés" nagyságát:

$$x \equiv [A]_e - [A] \quad (105)$$

A sztöchiometria miatt fennáll, hogy  $B_e - B = x$  és  $C_e - C = -x$ . Mivel az egyensúlyi koncentrációk függetlenek az időtől, ezért a (104)-es differenciálegyenlet  $x$  segítségével is felírható:

$$\frac{dx}{dt} = k_1\left(\left([A]_e - x\right)\left([B]_e - x\right)\right) - k_2\left([C]_e + x\right) \quad (106)$$

Ezt átrendezve kapjuk, hogy

$$\frac{dx}{dt} = k_1[A]_e[B]_e - k_2[C]_e - xk_1\left([A]_e + [B]_e + \frac{k_2}{k_1} - x\right) \quad (107)$$

Használjuk ki, hogy egyensúlyban  $\frac{d[A]}{dt} = 0$ , azaz (104)-ből következik, hogy

$$k_1[A]_e[B]_e = k_2[C]_e \quad (108)$$

A (108)-as egyenletet (107)-be helyettesítve, azt kapjuk, hogy

$$\frac{dx}{dt} = -xk_1\left([A]_e + [B]_e + \frac{k_2}{k_1} - x\right) \quad (109)$$

Mivel az egyensúlytól való kitérés kicsi ( $x \ll A_e + B_e$ ),  $x$  elhanyagolható  $A_e + B_e$  értéke mellett. Ezt figyelembevéve írhatjuk, hogy

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{x}{\tau} \quad (110)$$

ahol

$$\tau = \frac{1}{k_1([A]_e + [B]_e) + k_2}$$

az ú.n. relaxációs idő.

A fenti egyenlet integrálása után az eredmény:

$$x = x_0 e^{-t/\tau} \quad (111)$$

ahol  $x_0$   $x$  értékét jelenti a  $t = 0$  perturbált állapotban.

A relaxációs idő az  $x - t$  adatokból meghatározható.  $\ln x$ -et az idő függvényében ábrázolva a (111)-es egyenlet szerint olyan egyenest kapunk amelynek iránytangense  $-1/\tau$  értékét különböző egyensúlyi összetételek esetén meghatározva a  $k_1$  és  $k_2$  sebességi paramétereket kiszámíthatjuk. A kémiai relaxáció módszer előnye, hogy a megzavart rendszer új egyensúlyi állapotának elérése - a rendüségétől és a mechanizmustól függetlenül - mindig a (106) ill. (107) kinetikai egyenletekkel írható le. A reakciókban megmutatkozó különbség a relaxációs idő kifejezésében nyilvánul meg. A következőkben néhány jellegzetes reakciótípushoz tartozó relaxációs időt adjuk meg.

Reakció típus	
$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$	$\frac{1}{k_1 + k_2}$
$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + C$	$\frac{1}{k_1 + 2k_2[B]_e}$ $[C]_e = [B]_e$
$A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C$	$\frac{1}{k_1([A]_e + [B]_e) + k_2}$

## 9. A hőmérséklet hatása a reakciósebességre

Továbbra is olyan kémiai folyamatokat vizsgálunk, amelyek során a rendszer hőmérséklete nem változik. Most azonban a különböző hőmérsékleteken lejátszódó izoterm kémiai átalakulások sebességét hasonlítjuk össze. Feltesszük, hogy az aktiválás tisztán termikus, azaz a kiinduló anyagok reakcióképes állapotba kerüléséért csak a hőmozgás a felelős, más energiaforrásnak, mint pl. a fénynek, radioaktív sugárzásnak, stb. nincs szerepe.

A kísérleti tapasztalatok szerint a kémiai reakciók sebességét a hőmérséklet növelése nagymértékben meggyorsítja. A reakciósebesség növekedése a sebességi együtthatónak a hőmérséklettől való függésével hozható kapcsolatba.  $10^\circ\text{C}$  hőmérsékletemelkedés hatására a sebességi együttható 2-3-szorosára is növekedhet. Tehát már  $100^\circ\text{C}$  hőmérsékletnövekedés hatására az alacsonyabb hőmérsékleten alig észrevehető sebességgel lefolyó reakciók akár a robbanásig is felgyorsulhatnak.

Arrhenius kísérleti vizsgálatai nyomán a sebességi együttható hőmérséklettől való függését a legtöbb esetben a következő egyenlettel írhatjuk le:

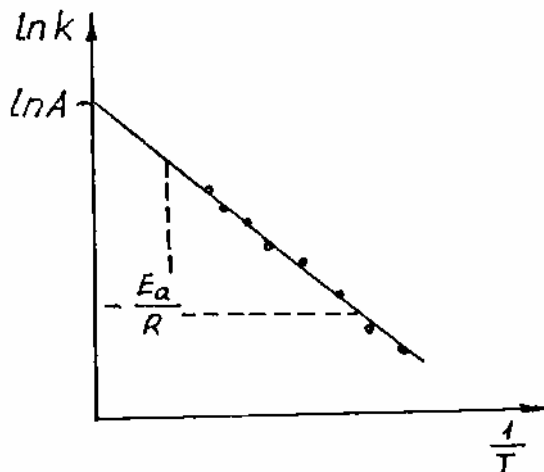
$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (112)$$

ahol  $E_a$  és  $A$  a reakcióra jellemző - a hőmérséklettől első közelítésben független - állandók. A (112)-es egyenletben  $E_a$  dimenzióját tekintve moláris energia jellegű mennyiség, amelyet aktiválási energiának nevezünk. A kísérleti tapasztalatok szerint  $E_a$  mindig pozitív érték. Az  $A$  mennyiség az ú.n. preexponenciális tényező, a sebességi együtthatóval azonos dimenziójú. A szakirodalomban  $A$ -t nagyon gyakran akcióállandónak, frekvenciatényezőnek vagy gyakorisági tényezőnek is nevezik.

A (112)-es összefüggés alapján lehetőség van a preexponenciális tényező és az aktiválási energia kísérleti meghatározására. Ha ugyanis a különböző hőmérsékleteken meghatározott sebességi együtthatók logaritmusait ábrázoljuk az abszolút hőmérséklet reciprok értékeinek függvényében akkor (113) szerint

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (113)$$

olyan egyenest kapunk, melynek tengelymetszete ( $1/T = 0$  helyen)  $\ln A$ -t, meredeksége pedig  $-E_a/R$ -t adja meg.



12. ábra.

Az Arrhenius egyenlet linearizált formája

A kémiai reakciók jelentős részének aktiválási energiája 20 - 200 kJ/mol tartományba esik.

Megjegyezzük, hogy a reakciósebességi állandó hőmérsékletfüggésének leírására az Arrhenius egyenlet általában megfelelő. Szélesebb hőmérséklet-tartományban végzett pontos vizsgálatokkal azonban kimutatták, hogy nem teljesül  $A$  és  $E_a$  hőmérséklettől való függetlensége, amely a 12. ábrán látható linearizálás alapfeltétele. Ha az Arrhenius egyenlet szűkebb hőmérséklet-tartományban sem teljesül, akkor nem elemi reakcióval van dolgunk.

A sebességi együttható hőmérséklettől való függése alapján több alapvető következtetést vonhatunk le.

1./ Nem a kezdeti- és végállapot szabadentalpiakülönbsége, az affinitás határozza meg a reakciósebességet.  $k$  értékét  $A$  és  $E_a/RT$  nagysága határozza meg, amelyek nem fejezhetők ki az affinitás segítségével.

2./ Nincs olyan reakcióút, amely során a rendszer energiája, entalpiája vagy szabadentalpiája végig csökken. Ahhoz, hogy a reaktánsokból termékek képződjenek (ami együtt jár  $U$ ,  $A$ ,  $F$  és  $G$  megváltozásával), a reaktánsoknak először magasabb energiaszintre kell kerülniük. Ezt a magasabb energiaszintet jellemzi az aktiválási energia. Erről a szintről a rendszer a végállapotba úgy kerül, hogy a reakcióhőtől függő mértékben csökken az energiája.

Az itt elmondottakat a 13. ábrán szemléltetjük.

	Exoterm	Endoterm
Molekuláris reakció		
Gyökös reakció		

## 13. ábra.

Energiaváltozás a reakció előrehaladása során  
(szkematikus ábra az aktiválási energia értelmezéséhez)

A reaktánsok és a termékek energiaszintjét a  $\Delta H$  reakcióhő választja el. Ahhoz, hogy a reakció lejátszódjék először a reaktánsok energiaszintjét az  $E_{a1}$  aktiválási energiával meg kell növelni. A reakció lejátszódása után  $E_{a1}$  és  $H$  felszabadul. Visszairányú reakciónál az aktiválási energia nem  $E_{a1}$ , hanem  $E_{a2} = E_{a1} + H$ . Ebből következik, hogy endoterm folyamatok aktiválási energiája sohasem lehet kisebb, mint a reakcióhő.

Megjegyezzük, hogy léteznek olyan kémiai folyamatok, amelyekhez nincs szükség aktiválási energiára. Pl. gyökök egyesülésekor nem szakadnak fel kötések és így  $E_a = 0$ , ami azt jelenti, hogy a folyamat sebességi együtthatója nem függ a hőmérséklettől. A nem termikusan aktivált átalakulásokra is - mint pl. a radioaktív bomlás, vagy fotokémiai reakció - ez a jellemző.

### 10. A sebességi együttható hőmérséklettől való függésének értelmezése

A továbbiakban két, egymástól lényegesen különböző elméletet ismertetünk, amelynek segítségével molekuláris szinten értelmezhető a reakciósebesség nagysága és a hőmérséklettől való függése. E két elméletben az alapvető különbség a reaktív molekulák kialakulásában van. Az aktivált komplex elméletben a reaktív molekulák keletkezése egyensúlyra vezető folyamat eredménye. Az ütközési elmélet szerint pedig a részecskék ütközése során kerül a molekulák egy kicsiny hányada reakcióképes állapotba.

#### 10.1 Az ütközési elmélet

Az egyszerűség kedvéért egy  $A + B \rightarrow C$  típusú bimolekuláris gázreakciót vizsgáljunk. A kémiai átalakuláshoz a reagáló anyagok molekuláinak találkozniuk, ütközniük kell egymással. Ebből következik, hogy az ütközések gyakorisága és a reakciósebesség nem független egymástól. Tételezzük fel, hogy minden "vegyes"  $AB$  ütközés kémiai reakciót eredményez. Ebben az esetben a reakciósebesség az  $1 \text{ cm}^3$ -nyi térfogatban időegység alatt bekövetkező ütközések számával egyezik meg. Jelöljük az így definiált számot  $Z_{AB}$ -vel. Az  $A$ -val jelölt molekulák fogyása tehát az ütközési számmal egyezik meg.

$$-\frac{dn_A}{dt} = Z_{AB} \quad (114)$$

ahol  $n_A$  az egységnyi térfogatban lévő  $A$  molekulák számát jelöli. Térjünk át a reakciókinetikában használt moláris koncentrációra:

$$[A] = \frac{n_A}{N_{Av}} \quad (115)$$

ahol  $N_{Av}$  az Avogadro féle szám. A fenti koncentráció segítségével felírhatjuk  $A$  csökkenését, ami nem más, mint a reakciósebesség.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = \frac{Z_{AB}}{N_{Av}} \quad (116)$$

Ha a reagáló molekulákat kölcsönhatás mentes, kemény gömböknek tekintjük akkor a kinetikus gázelmélet szerint az  $A$  és  $B$  molekulák másodpercenkénti "vegyes" ütközéseinek a száma:

$$Z_{AB} = \frac{N_{Av}^2}{1000} \sqrt{\frac{8\pi kT}{M_{AB}}} r_{AB}^2 [A][B] \quad (117)$$

ahol

$$M_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad \text{és} \quad r_{AB} = r_A + r_B$$

$M_A$  és  $M_B$  egyetlen molekula tömegét,  $r_A$  és  $r_B$  pedig a gömbszerű molekula sugarát jelöli. (Az 1000-es faktor a (117) egyenletben azért szerepel, mert az  $1 \text{ cm}^3$  térfogatra vonatkozó ütközési számot  $1 \text{ dm}^3$ -re számítottuk át.) A (116)-os és (117)-es egyenletekből a reakciósebességre azt kapjuk, hogy

$$v = 6 \cdot 10^{20} \sqrt{\frac{8\pi kT}{M_{AB}}} r_{AB}^2 [A][B] = Z' [A][B] \quad (118)$$

Közönséges gázokra a  $Z$  ütközési szám  $10^{10} - 10^{12} \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$  nagyságrendjébe esik. Ha például egy reaktív gázelegyenletben egy kiszemelt molekula 1 s alatt  $10^{10}$ -szer vesz részt "vegyes" ütközésben, és minden ütközés kémiai átalakuláshoz vezetne, akkor ilyen gázreakciónak kb.  $10^{-10}$  s alatt végbe kellene mennie, mert ennyi idő szükséges ahhoz, hogy a reagáló gázok minden molekulája legalább egyszer ütközzék. A valóságban a gázreakciók jóval lassabbak,  $10^2 - 10^5$  s időt igényelnek. Ebből következik, hogy nem minden ütközés hatásos, az ütközéseknek csak egy rendkívül kis hányada vezet kémiai átalakuláshoz.

Az ütközések hatékonyságát két tényező korlátozza:

1./ A kémiai kötéseknek a reakció során lejátszódó átcsoportosításához meghatározott "többszörös" energiára van szükség. Csak azok a molekulák reagálnak ütközéskor, amelyek rendelkeznek e minimális többszörös-energiával.

2./ Csak abban az esetben jöhet létre kémiai átalakulás, ha az ütköző molekulák olyan kedvező geometriai helyzetben találkoznak, amely lehetővé teszi a kötések átcsoportosítását.

A kémiai reakciók nagy többségére jellemző, hogy az aktiválási energia a hőmozgásból ered. A Maxwell - Boltzmann féle energiaeloszlásból ismert, hogy az adott hőmérsékletnek megfelelő átlagenergiához viszonyított  $E^*$  többszörös-energiával rendelkező részecskék száma:

$$N_a = N e^{-E^*/RT} \quad (119)$$

ahol  $N_a$  az aktív,  $N$  pedig az összes molekulák számát jelöli. (A probléma szempontjából most mellékes az, hogy melyik ütköző molekula rendelkezik az  $E^*$  többszörös-energiával.)

A hatékony ütközések számát tehát úgy kapjuk meg az ütközési számból, hogy ezt megszorozzuk  $N_a/N$ -nel, azaz  $e^{-E^*/RT}$  - vel. A reakciósebesség tehát

$$v = Z' e^{-E^*/RT} [A][B] \quad (120)$$

Ha a sztérikus korlátozásokat is figyelembe vesszük egy  $p$  tényező bevezetésével, akkor a (118)-as és (120)-as egyenletek összehasonlításával a sebességi együtthatóra a következő kifejezést kapjuk:

$$k = pZ' e^{-E^*/RT} \quad (121)$$

A fenti egyenlet formai hasonlóságot mutat a (112)-es Arrhenius-féle egyenlettel. Vegyük azonban észre azt, hogy  $Z'$  a (117) egyenletnek megfelelően  $\sqrt{T}$  szerint függ a hőmérséklettől, azaz a preexponenciális tényező, amely  $Z'$  és  $p$  szorzatának tekinthető, szigorúan véve nem állandó. Nem túlságosan nagy hőmérsékleti tartományban azonban  $A = Zp$  közelítőleg állandónak tekinthető, mivel a  $Z$ -ben szereplő  $\sqrt{T}$  hőmérsékletfüggés elhanyagolható a sokkal jelentősebb  $e^{-E^*/RT}$  függés mellett.

Kézenfekvőnek tűnik, hogy azonosítsuk  $E_a^*$  -ot az aktiválási energiával. Az Arrhenius egyenletből következik, hogy

$$E_a \equiv RT^2 \left( \frac{\partial \ln k}{\partial T} \right) = RT^2 \left( \frac{1}{2T} + \frac{E^*}{RT^2} \right) \quad (122)$$

azaz

$$E_a = E^* + \frac{1}{2} RT \quad (123)$$

Az  $E^*$  kinetikus "többszörös-energia" csak akkor egyezik meg az aktiválási energiával, ha  $E^* \gg RT$ , és csak ebben az esetben igaz, hogy az aktiválási energia nem függ a hőmérséklettől.

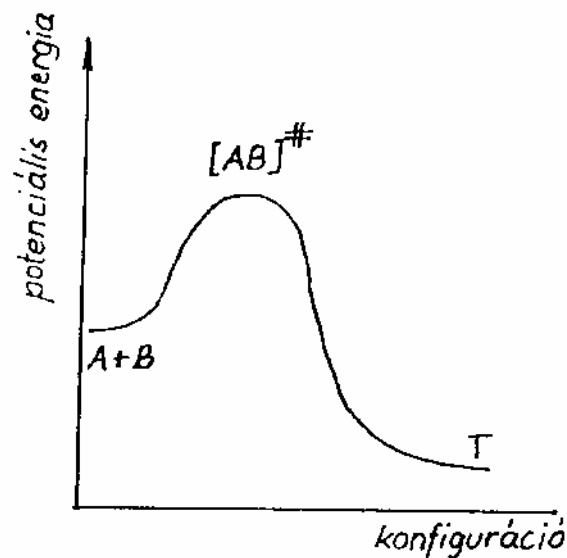
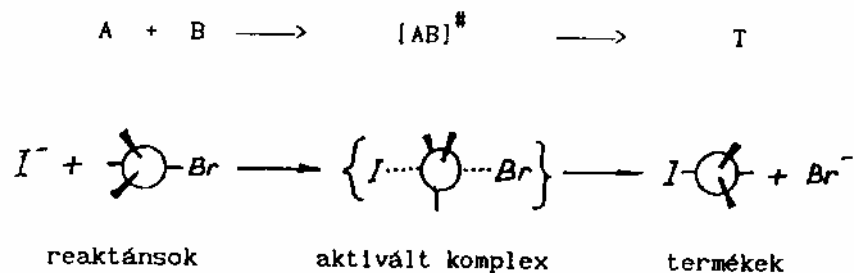
A sebességi együttható (121)-es kifejezésében szereplő sztérikus tényező értéke - a molekula térszerkezetétől függően -1 és  $10^{-8}$  között lehet. Általában igaz, hogy minél bonyolultabb a molekula,  $p$  értéke annál kisebb. Az ütközési elmélet egyik



hiányossága, hogy  $p$  értékét nem tudja megadni, ezt kísérletekből kell meghatározni úgy, hogy  $Z$  és  $E^*$  ismeretében kiszámított sebességi együtthatót összevetjük a mért értékkel.

## 10.2 Az aktivált komplex elmélete

Ez az elmélet a statisztikus termodinamika módszereivel kísérli meg a reagáló molekulák tulajdonságainak a leírását az ütközéskor. Az aktivált komplex - vagy átmeneti állapot - elmélet kiindulópontja az, hogy a reagáló részecskék között ható intermolekuláris kölcsönhatások jelentős szerepet játszanak. (Az ütközési elmélet az intermolekuláris kölcsönhatásokat teljes mértékben elhanyagolja.) Két molekula ütközésekor nem tekinthetjük a két molekulát különálló részecskéknek, mivel a köztük lévő távolság csökkenésével egyre nagyobb az intermolekuláris kölcsönhatásokból származó perturbáló erő. Ez az erő a molekulához közvetlenül nem kapcsolódó, de a térben közel kerülő atomok kölcsönhatásából származik. Ezen kölcsönhatások következtében a két molekula szabad állapotú energiaszintjéhez képest megnő a molekulakomplex potenciális energiája. Ennek értéke a kölcsönható molekulákat felépítő atomok relatív helyzetétől és az egyes atomok közti kölcsönhatás erősségétől függ. Példaként vizsgáljuk meg a következő bimolekuláris reakciót:



14. ábra

A reaktáns molekulák térbeli közelsége a kötések torzulását és a kötéstávolságok megváltozását idézi elő. Ennek következtében a potenciális energia növekszik. A távolság függvényében maximumot mutató potenciális energiához tartozó szerkezetet nevezzük aktivált vagy átmeneti komplexnek. Az aktivált komplex termodinamikai szempontból instabil, ezért nem lehet az anyagszerkezeti vizsgálatok szokásos módszereivel jellemezni. Az aktivált komplex bomlása során a potenciális energia - a molekulák szétválása következtében - ismét csökken. A viszonyokat a 14. ábra szemlélteti.

Tételezzük fel, hogy az aktivált komplex egyensúlyban van a reaktánsokkal, továbbá, hogy a komplexum szétesési sebessége minden

esetben azonos.  $\left( k_3 = \frac{k_B T}{h} \right)$ , ahol  $h$  a Planck féle állandó és  $k_B$  a Boltzmann állandó.)

A kinetikai egyenlet:



Az  $A$  és  $B$  kiindulási anyagok, valamint az  $(AB)$  aktivált komplex közötti egyensúlyt a  $K$  egyensúlyi állandó jellemzi:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[AB]^\ddagger}{[A][B]} \quad (125)$$

A reakciósebesség pedig, ha ezt az aktivált komplex bomlása határozza meg:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[AB]^\ddagger \quad (126)$$

A (125)-ös egyenlet segítségével kifejezhetjük az aktivált komplex koncentrációját. Ezt a (126)-ba helyettesítve azt kapjuk, hogy

$$v = k_3 K [A][B] = k[A][B] \quad (127)$$

Az  $A + B$  reakció  $k$  sebességi együtthatója tehát egyenlő az aktivált komplex bomlására jellemző  $k_3$  mennyiség és a  $K$  egyensúlyi állandó szorzatával. Tudjuk, hogy az egyensúlyi állandót kifejezhetjük a moláris szabadentalpiaváltozással:

$$-RT \ln K = \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (128)$$

ahol  $G$  az átmeneti állapot és a kiindulási állapot kémiai potenciáljainak a különbsége, az ú.n. aktiválási szabadentalpia. Ez utóbbi pedig szétválasztható az aktiválási entalpiára és az aktiválási entrópiára. A (127)-es és (128)-as egyenletek összevonásával a sebességi együtthatót a következőképpen fejezhetjük ki:

$$k = k_3 K = k_3 e^{-\Delta G^\ddagger/RT} = k_3 e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (129)$$

Ha az ütközési elmélet és az átmeneti komplex elmélete szerint kapott (121)-es és (129)-es összefüggéseket egymással és az Arrhenius egyenlettel összehasonlítjuk, akkor azt kapjuk, hogy

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} = pZ' e^{-E^*/RT} = k_3 e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (130)$$

Arrhenius egyenlete	ütközési elmélet	átmeneti komplex elmélet
------------------------	---------------------	-----------------------------

A (130)-as egyenletből látszik, hogy a (129)-es Eyring egyenlet  $\frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R}$  tényezője megfelel a preexponenciális tényezőnek. Ha figyelembe vesszük azt, hogy  $Z'$  és  $k_B T/h$  hasonló nagyságrendű, akkor az ütközési elmélet  $p$  sztérikus tényezője ekvivalens az aktivált komplex elméletének  $e^{\Delta S^\ddagger/R}$  kifejezésével.

Nézzük meg azt, hogy az aktivált komplex elméletében mi felel meg az Arrhenius egyenlettel definiált aktiválási energiának. Vegyük figyelembe, hogy gázoknál

$$\Delta H^\ddagger \approx \Delta U^\ddagger + RT \quad (131)$$

Ezt behelyettesítve (130)-ba azt kapjuk, hogy

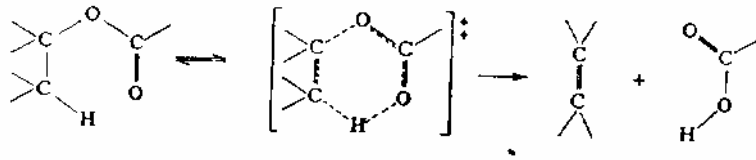
$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-1} \cdot e^{-\Delta U^\ddagger/RT} \quad (132)$$

Használjuk fel az aktiválási energia (122)-es összefüggéssel megadott definícióját. Eszerint

$$E_a = RT^2 \left( \frac{\partial \ln k}{\partial T} \right) = RT + \Delta U^\ddagger \quad (133)$$

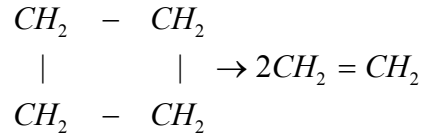
Az Eyring egyenlet szerint a reakciósebesség annál nagyobb, minél kisebb a (pozitív)  $H$  és minél nagyobb  $S$ . Az aktiválási entrópiát főként az határozza meg, hogy a reaktánsoknak az aktivált komplexekbe történő átmenete során hogyan változik meg a molekuláris rendezettség mértéke.

Ha például az átmeneti komplex gyűrűképződéssel jön létre, mint az alábbi pirolízises reakciónál



akkor  $S$  negatív ( $S = -46 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{fok})$ ).

Ellenkező hatás érvényesül gyűrűs szerkezetű vegyületek átalakulásánál. Erre példa a ciklobután bomlása.

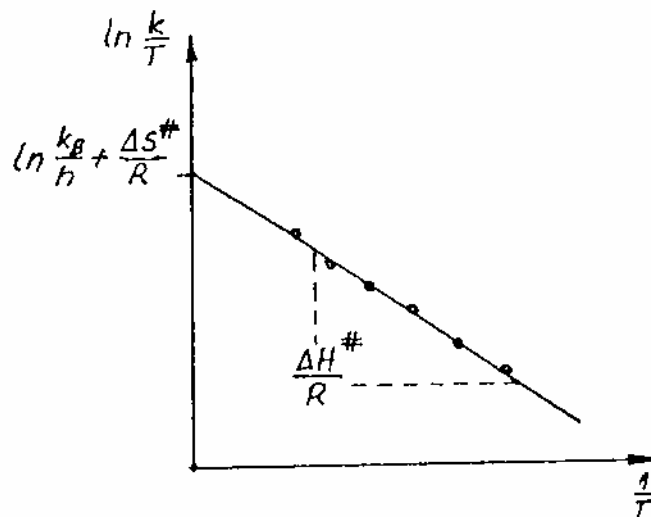


$$S = 37,4 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{fok})$$

A pozitív aktiválási entrópia azt jelzi, hogy a gyűrű felbomlásánál az aktivált komplexben a molekulák rendezettsége kisebb, mint a kiindulási termékben.

Az aktiválási entalpia és entrópia kísérleti meghatározásához a (129)-es összefüggés szolgáltatója az alapot. Ezt átrendezve kapjuk:

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (134)$$



15. ábra.

Az aktiválási entalpia és entrópia meghatározása az Eyring egyenlet segítségével

Ha a sebességi együttható és a hőmérséklet hányadosának logaritmusát az abszolút hőmérséklet reciprokének függvényében ábrázoljuk, akkor egyenest kapunk, amelynek meredekségéből az aktiválási entalpia, tengelymetszetéből pedig az aktiválási entrópia meghatározható.

### 11. A nyomás hatása a reakciósebességre oldatreakciónál

Az aktivált komplex elmélete lehetőséget ad arra is, hogy a sebességi együttható nyomásfüggését is megvizsgáljuk. A sebességi együtthatóra vonatkozó Eyring egyenletet a  $p$  nyomás szerint - állandó hőmérséklet mellett - differenciálva, a következő kifejezés adódik:

$$\left( \frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial p} \right)_T \quad (135)$$

Mivel  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ , a (135)-ös összefüggés a következő végleges formába írható:

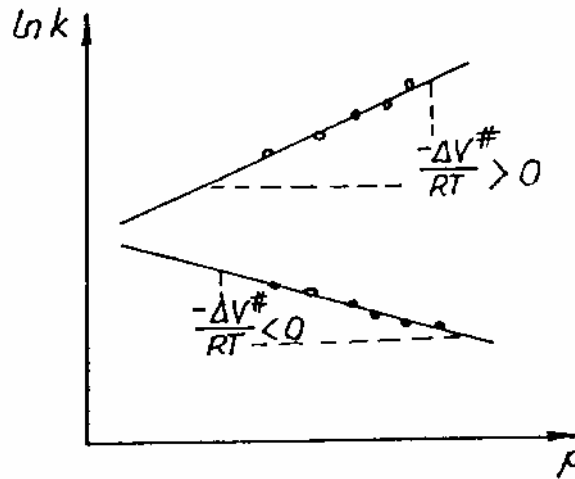
$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (136)$$

ahol  $V$  aktiválási térfogat az aktivált komplex parciális moláris térfogata és a kiindulási anyagok parciális moláris térfogatainak összege közötti különbség. A (136)-os egyenlet segítségével levonható az a következtetés, hogy a sebességi együttható csak kis mértékben függ a nyomástól.

Pl.  $V = 1 \text{ cm}^3/\text{mol}$  aktiválási térfogat esetén  $T = 300 \text{ K}$ -en 1000-szeres nyomásnövelés a sebességi együttható értékét csak kb. 4% -al változtatja meg. Az aktiválási térfogat numerikus értékét a (136)-os egyenlet alapján grafikusán határozhatjuk meg. Ha  $\ln k$ -t ábrázoljuk a nyomás függvényében, akkor egyenest kapunk, amelynek meredeksége adja meg  $V/RT$  értékét.

Ha az aktiválási térfogat negatív, akkor a nyomás növelése gyorsítja a reakciót.  $V > 0$  esetben a reakció sebessége csökken a nyomás növelésével.

Olyan reakcióknál, amelyeknél nincs jelentős polaritásváltozás,  $V$  pozitív érték, mert az aktivált komplexben a felbomló molekula kötési meglazulnak, így az átmeneti komplex parciális moláris térfogata nagyobb, mint a komponensek parciális moláris térfogatainak összege.



16. ábra

## 12. Kémiai reakciók izolált rendszerekben (adiabatikus kinetika)

Igen gyakran lehetetlen állandó hőmérsékletet biztosítani a kémiai átalakulás során. Ha például a reakció igen gyors, és a reakcióhő jelentős, akkor az izoterm körülmények megvalósítását jelentősen megnehezítheti a reakciótér és a termosztát közti hőátadás viszonylag lassú volta.

Adiabatikus körülmények között lejátsszódó kémiai reakcióknál a sebességi együttható hőmérsékletfüggésének ismeretében meghatározhatjuk a változó hőmérsékletű reaktív rendszerben lejátsszódó folyamatok kinetikáját.

Példaként tekintsük az állandó  $V$  térfogatú izolált rendszerben az



típusú elsőrendű reakciót. A reakciósebesség:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k(T)[A] = A \cdot e^{-E_a/kT}[A] \quad (138)$$

Az átalakulás során -a reakcióhő miatt - fokozatosan változik a rendszer hőmérséklete. Exoterm folyamatoknál a hőmérséklet emelkedik, endotermeknél pedig csökken. A hőmérséklet hatása a reakciósebességre az Arrhenius egyenlettel vehető figyelembe. A hőmérsékletváltozás a reakcióhő előjelétől és nagyságától, a reaktív rendszer tömegétől és fajlagos hőkapacitásától függ.

Az egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy a  $C_V$  fajlagos hőkapacitás és a  $\rho$  átlagos sűrűség nem változik a folyamat során. Ekkor az egységnyi térfogatra vonatkoztatott hőmérsékletváltozás kifejezhető a reakciósebességgel a  $q$  reakcióhővel, és az egységnyi térfogatra vonatkoztatott  $q$  reakcióhővel.

$$-vq = -\frac{dq_v}{dt} = \frac{C_v m}{V} \frac{dT}{dt} = C_v \rho \frac{dT}{dt} \quad (139)$$

ahol  $m$  a reaktív rendszer tömegét jelöli. A fenti egyenletet összevonva a (138)-as kifejezéssel, a hőmérséklet időbeli változására a következő differenciálegyenletet kapjuk:

$$\frac{dT}{dt} = -v \frac{q}{C_v \rho} = -\frac{q}{C_v \rho} A e^{-E_a/RT} [A] \quad (140)$$

A (138)-as és (140)-es egyenleteket egymással elosztva megkapjuk koncentráció és hőmérséklet kapcsolatát leíró differenciálegyenletet:

$$\frac{d[A]}{dT} = \frac{C_v \rho}{q} = \beta \quad (141)$$

Ennek a megoldása egyszerű, ha elhanyagolhatjuk a  $\beta = C_v \rho / q$  mennyiség lehetséges hőmérséklet-függését. A  $t = 0$ -ra vonatkozó kezdeti feltétel ( $t = 0$ ,  $T = T_0$  és  $A = A_0$ ) figyelembevételével a megoldás a következő:

$$A = A_0 + (T - T_0) \quad (142)$$

azaz a hőmérsékletváltozás és a koncentrációváltozás között egyenes arányosság áll fenn. Az arányossági tényező ( $\beta$ ) exoterm reakciónál negatív ( $t > 0$ ,  $A < A_0$ ,  $T > T_0$ ), endoterm folyamatoknál pedig pozitív ( $t > 0$ ,  $A < A_0$ ,  $T < T_0$ ) érték. A (142)-es egyenlet jelentősége abban áll, hogy elsődrendű adiabatikus folyamatoknál a hőmérséklet méréséből következtethetünk a pillanatnyi koncentrációra.

A továbbiakban a reakciósebesség időbeli változásával foglalkozunk. Az izoterm reakciókinetikánál láttuk, hogy nem összetett reakciónál - az autokatalitikus folyamatok kivételével - a reakciósebesség a reakció előrehaladtával csökken. Ez nem mindig teljesül adiabatikus körülmények között. Exoterm reakciónál ugyanis a hőmérséklet emelkedése miatt a sebességi együttható értéke növekszik. A reakció sebességének növekedése vagy csökkenése attól függ, hogy a (138)-as egyenletben szereplő tagok közül  $k(T)$  növekedése vagy  $A$  csökkenése lesz-e a meghatározó.

A hőmérséklettől és az összetételtől függő reakciósebesség időbeli megváltozását a következőképpen írhatjuk fel:

$$\frac{dv}{dt} = \left( \frac{\partial v}{\partial [A]} \right)_T \frac{d[A]}{dt} + \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{[A]} \frac{dT}{dt} \quad (143)$$

Vegyük figyelembe, hogy

$$\left( \frac{\partial v}{\partial [A]} \right)_T = k = \frac{v}{[A]} \quad (144)$$

valamint azt, hogy

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{[A]} = A \cdot [A] \cdot e^{-E_a/RT} \cdot \frac{E_a}{RT^2} = v \frac{E_a}{RT^2} \quad (145)$$

A (140)-es és (141)-es összefüggések felhasználásával a (139)-es egyenletet a következőképpen írhatjuk át:

$$\frac{dv}{dt} = -v^2 \left( \frac{1}{[A]} + \frac{E_a}{\beta RT^2} \right) \quad (146)$$

A fenti egyenletből látszik, hogy a reakciósebesség időbeli változását  $\frac{1}{[A]} + \frac{E_a}{\beta RT^2}$  előjele határozza meg. ( $v^2$  mindig pozitív.)

Ha a zárójelben lévő kifejezés értéke pozitív (ez mindig igaz endoterm reakciónál), akkor a reakciósebesség monoton csökken. Exoterm reakciónál ( $< 0$ ), ha

$$\frac{1}{[A]} + \frac{E_a}{\beta RT^2} < 0 \quad (147)$$

akkor a reakció kezdeti szakaszában a reakciósebesség növekszik. Mivel reakció előrehaladása során  $A$  csökken ( $1/A$  nő), ezért a sebesség növekedésének üteme is csökken. Ha az  $A$  reaktáns fogyása során eléri az  $A^*$  koncentráció értékét

$$[A]^* = -\frac{\beta RT^2}{E_a} \quad (148)$$

akkor ennél a koncentrációnál a reakciósebesség maximális, majd monoton csökken a végső zérus érték felé. Általában azt mondhatjuk, hogy hőtermelő reakciónál adiabatikus körülmények között sajátos autokatalitikus viselkedés a jellemző. A reakcióhő a folyamat termékének tekinthető, amely  $k(T)$  hőmérséklet-függésén keresztül gyorsítja, azaz katalizálja a reakciót. Erősen exoterm reakciónál ez a gyorsulás robbanáshoz is vezethet.

### 13. Heterogén kémiai reakciók kinetikája

A kémiai átalakulások igen jelentős hányadánál a reaktánsok, a köztitermékek, illetve a végtermékek nincsenek egyazon fázisban. Gondoljunk például a fémek oxidációjára, vagy savakban (lúgokban) történő oldódására. Ezeknél a heterogén folyamatoknál a kémiai átalakulás a fázisok érintkezésénél, a határfelületen játszódik le. A heterogén kémiai folyamat olyan többlépéses sorozatos (konzekutív) reakciónak tekinthető, amelyben a főbb lépések a következők:

1./ A reagáló anyagoknak el kell jutni a reakciózónába, a fázisok határfelületére. Ez diffúzió vagy konvekció útján történhet meg.

2./ A határfelületen végbemegy a kémiai átalakulás.

3./ A reakciótermékeknek el kell távozni a felületről valamelyik fázis (általában a fluid fázis) belseje felé. Új fázis keletkezése esetén ez a folyamat nem megy végbe, ehelyett az új fázis mennyisége (kiterjedése) növekszik.

A folyamat bruttó sebességét ezen részfolyamatok közül a leglassúbb határozza meg. Ez lehet a diffúzió, de a kémiai reakció is.

A heterogén kinetika nem jellemezhető a homogén reakcióra vonatkozó (6) sebességi egyenlettel. Ennek okai a következők:

a./ a heterogén folyamatok sebessége arányos az érintkező fázisok közös felületének a nagyságával

b./ a kémiai átalakulás a határretegben megy végbe, ahol a "felületi koncentráció"

- az adszorpció miatt - nem egyezik meg a tömbfázis koncentrációjával

c./ ha a reaktánsok egyike maga a szilárd fázis, akkor ennek "koncentrációja" a reakció előrehaladása esetén sem változik.

Mindezek figyelembevételével a heterogén kémiai átalakulás sebességét a következőképp fejezhetjük ki valamely mobilis komponens mennyiségének segítségével:

$$v = \frac{1}{\nu_A} \frac{1}{a_s} \left| \frac{dn_A}{dt} \right| \quad (149)$$

ahol  $n_A$  az  $A$  komponens mennyiségét jelenti mólokban megadva,  $\nu_A$  az  $A$ -ra vonatkozó sztöchiometriai együttható, és  $a_s$  a határfelület nagysága.

Példaként vizsgáljuk meg a fémek oxidációjának a kinetikáját. A kémiai reakció a levegő - fém határfelületen kezdődik meg, majd a kialakuló oxidréteg ellenére is folytatódik tovább. Az oxigén molekuláknak át kell diffundálniuk az egyre vastagodó oxidrétegen, hogy eljussanak a fémhez. Az oxidáció sebességmeghatározó folyamata a diffúzió. A határretegben csak annyi oxigén reagálhat el, amennyit a diffúzió "odaszállít". Ez Fick I. törvénye szerint:

$$\frac{dn}{dt} = -a_s D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (151)$$

ahol  $n$  jelenti az oxigén móljait és  $D$  a diffúziós együtthatót. A  $\frac{\partial c}{\partial x}$  koncentráció gradiens pedig kifejezhető az oxidréteg vastagságával ( $x$ ), valamint az oxigén koncentrációjával az oxidréteg levegővel érintkező részén ( $c_e$ ) és a fémmel érintkező részén ( $c_f$ ):

$$\frac{\partial c}{\partial x} \approx \frac{c_f - c_e}{x} \quad (151)$$

Az oxigén fogyása és a réteg vastagodása nem független folyamat, ezért írhatjuk, hogy

$$\frac{dn}{dt} = k \frac{dx(t)}{dt} \quad (152)$$

ahol a  $k$  arányossági tényező tartalmazza a sztöchiometriai együtthatót és a határfelület nagyságát is.

A reakciósebesség - a réteg vastagodásának kinetikájával megadva - tehát

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a_s D}{k} \frac{c_e - c_f}{x(t)} \quad (153)$$

A  $t = 0, x = 0$  kezdeti feltétel figyelembevételével az integrálás után azt kapjuk, hogy

$$x(t) = \sqrt{\frac{2a_s D}{k} (c_e - c_f) t} \quad (154)$$

azaz az oxidréteg vastagsága az idő négyzetgyökével arányosan változik.

A heterogén kémiai reakciók közül kiemelten fontos a heterogén katalízis, vagy más néven kontakt katalízis. Ipari fontosságú heterogén katalitikus reakció a kéndioxid oxidálása kéntrioxidá vanádium-pentoxid katalizátor jelenlétében, vagy a Haber - Bosch féle ammóniaszintézis *Pt* katalizátor felhasználásával.

A legkülönbözőbb heterogén katalitikus folyamatok közös vonása az, hogy reakcióba nem lépő szilárd fázisú katalizátor a reaktánsok számára olyan aktív helyeket biztosít, ahol a reakció végbemegy. A kontakt katalízisben nagy szerepe van az adszorpció és a deszorpció sebességének. A kémiai reakció sebességét igen gyakran a következő, Langmuirtól származó megfontolással lehet értelmezni:

adszorpció    kémiai reakció    deszorpció

A kémiai reakció sebessége az adszorbeált reaktáns mennyiségével, a határfelületi borítottsággal arányos

$$v = k \quad (155)$$

ahol  $k$  a folyamat sebességi együtthatója, pedig a felületi borítottság. Ennek értéke 0 és 1 között változhat (= 1 azt jelenti, hogy nincs adszorpció,  $\Theta = 1$  pedig azt, hogy a határfelületet teljes egészében elfoglalják az adszorbeált molekulák.)

A deszorpció sebessége a felületen lévő anyagmennyiségtől, a felületi borítottságtól függ:

$$v_{desz} = k_2 \Theta \quad (156)$$

Az adszorpció sebességét gázalakú reaktáns esetében ennek parciális nyomása ( $p$ ), valamint a felületen lévő "szabad helyek" mennyisége határozza meg:

$$v_{adsz} = k_1 p (1 - \Theta) \quad (157)$$

Stacionárius esetben  $v_{adsz} = v_{desz}$ , ebből következik, hogy a felületi borítottság értéke

$$\Theta = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p} \quad (158)$$

A tulajdonképpeni reakció sebessége pedig (155) szerint a következő módon függ a reaktáns parciális nyomásától:

$$v = \frac{k k_1 p}{k_2 + k_1 p} \quad (159)$$

Vegyük észre azt, hogy a katalitikus reakciók sebessége éppúgy telítési görbe szerint változik a reaktáns koncentrációjának növelésével, mint az enzimreakcióké.

## 14. Reaktorok

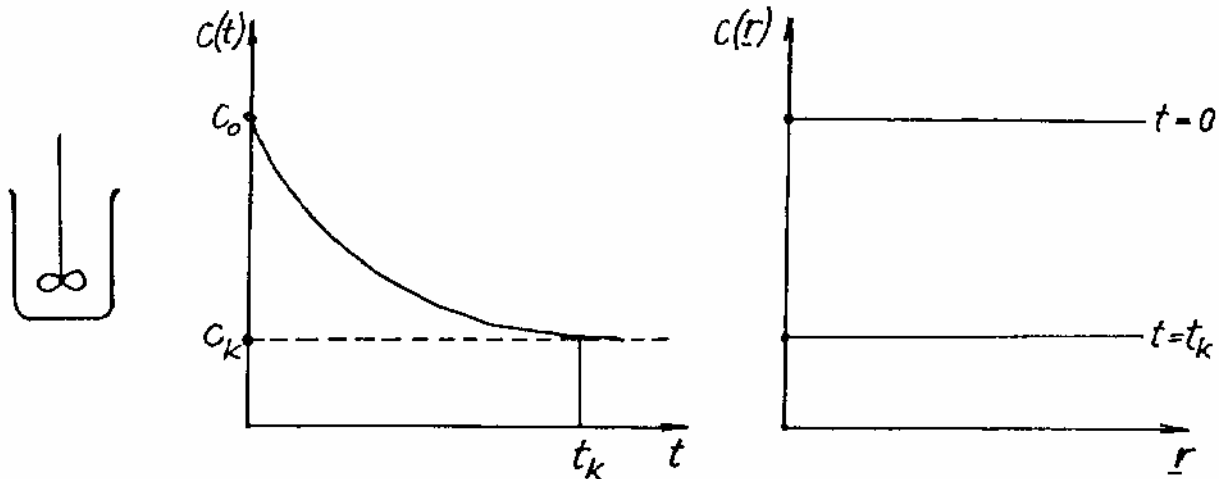
### 14.1. Reaktortípusok

A kémiai reakciók rendkívül változatos körülmények között mehetnek végbe. Laboratóriumban legtöbbször elszigetelt vagy zárt reaktív rendszert vizsgálunk sztatikus körülmények között. Ez utóbbi azt jelenti, hogy a reagáló anyagok bizonyos mennyiségeit elegyítjük az adott térfogatú reakcióedényben. A kémiai reakció a teljes anyagmennyiség megváltozása nélkül játszódik le. Általában ezt az utat követjük reakciómechanizmusok felderítésénél vagy kismennyiségű anyagok előállításánál. Nagymennyiségű anyag ipari előállítása igen gyakran áramlásos reaktorban történik.

A komponensek áramlása szerint tehát megkülönböztethetünk szakaszos és folyamatos reaktív rendszereket, reaktorokat.

A reaktorokat a résztvevő fázisok alapján is csoportosíthatjuk. Eszerint megkülönböztetünk homogén rendszereket, ahol a reakcióközeg egyetlen (folyadék vagy gáz) fázisból áll, és heterogén vagy többfázisú rendszereket, ahol legalább két fázis van jelen. Az alábbiakban csak a homogén rendszerekkel foglalkozunk részletesen.

A szakaszos reaktorba (ilyen például a lombik) betöltjük a reagáló anyagokat, jól összekeverjük, majd adott ideig a reakció körülményei között (mely lehet adiabatikus vagy izoterm) tartjuk. A reakció előrehaladása során a komponensek koncentrációja az időben folytonosan változik, de az intenzív keverés miatt a reaktor minden pontján azonos.



17. ábra.

A szakaszos reaktorban a koncentráció az idő ( $t$ ) és hely ( $r$ ) függvényében

A  $c_e$  kezdeti koncentráció (reaktáns esetében) fokozatosan csökken a reakció előrehaladása során a  $c_k$  értékig. Mivel a szakaszos reaktor a kémiai folyamat során anyagra nézve zárt, a koncentrációk időbeli változásából egyértelműen következtethetünk a kémiai folyamat sebességére. Az I. táblázatban megadott valamennyi sebességi egyenletet használhatjuk.

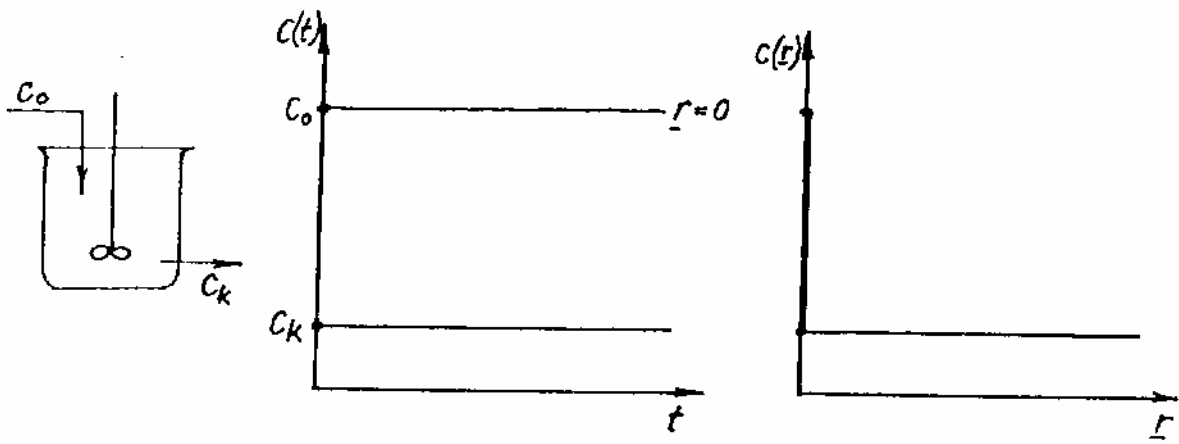
A folyamatos üzemű reaktoroknál a kémiai átalakulás mellett még figyelembe kell venni a reaktánsok be- és a termékek kilépő áramlását. A bonyolult viszonyok tanulmányozását megkönnyíti a stacionárius eset. Stacionáriusnak nevezzük a reaktort akkor, ha bármely kiszemelt pontján az ott áramló anyag állapotváltozó tulajdonságai az időben nem változnak. Ez a kikötés a reaktor be- és kilépő pontjaira is vonatkozik.

A stacionárius áramlásos reaktorokat két nagy csoportra oszthatjuk: a tartályreaktorra és a csőreaktorra.

Az ideális tartályreaktorban a folyamatosan beadagolt  $c_0$  töménységű anyag a reakció során tökéletesen elkeveredik, és  $c_k$  kilépő töménységgel hagyja el a rendszert. A reaktorban tehát egy jól meghatározott  $c_0 - c_k$  töménységkülönbség és ennek megfelelő konverzió jön létre. A tökéletes keveredés miatt a reaktor minden pontján az időtől függetlenül azonos a koncentráció, ami megegyezik a reaktorból kilépő elegy koncentrációjával.

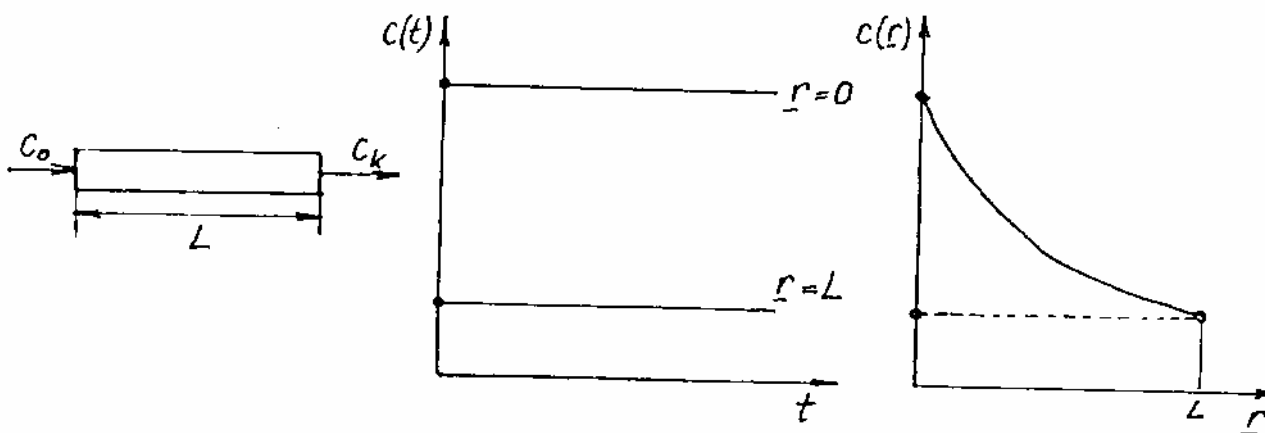
A folyamatos üzemű ideális csőreaktorban a beadagolt  $c_0$  töménységű anyag tökéletes keveredése csak a csőirányra merőlegesen valósul meg, hosszirányú keveredés nincs. Ennek következtében a reakció során a töménység a cső hossza mentén folytonosan változik, de bármely pontban az időben állandó.





18. ábra.

A kevert tartályreaktorban a koncentráció az idő és a hely függvényében



19. ábra.

A koncentráció az idő és a hely függvényében ideális csőreaktornál

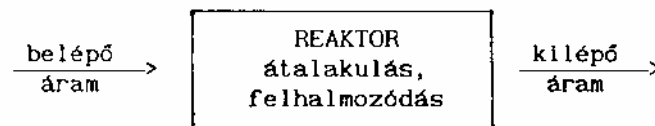
E három reaktortípus számos reális reaktor tulajdonságainak megközelítésére alkalmas.

A gyakorlatban olyan megoldásokat is alkalmaznak, amelyek során csak az egyik reaktánszt adagolják folyamatosan, és a reakció legvégén távolítják el a terméket a reaktorból. Az is előfordul, hogy a reaktánsokat egyszerre beadagolják a reakció elején, és valamelyik terméket folyamatosan

eltávolítják a rendszerből. Az ilyen reaktorokat félészakaszos vagy félfolyamatos reaktoroknak hívjuk.

Folyamatos üzemű reaktoroknál a bonyolult viszonyokat a megmaradó mennyiségekre (anyag, energia, impulzus) vonatkozó mérlegegyenletekkel írhatjuk le. A mérlegegyenleteket többféleképpen készíthetjük el.

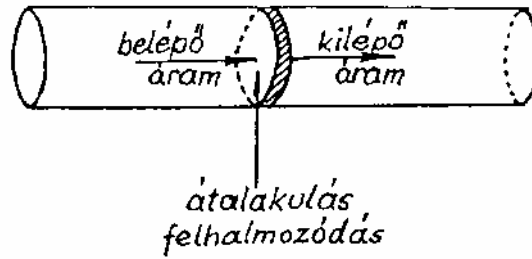
1.) Ha az áramló anyag állapotváltozó tulajdonságai (hőmérséklet, koncentráció) a helytől függetlenek, mint például az ideális tartályreaktoroknál, akkor a mérlegegyenlet felírása a reaktorba be-, illetve kilépő mennyiségek áramából, valamint a kémiai átalakulásból és felhalmozódásból áll (20. ábra).



20. ábra.

Kevert reaktor skémája

Ha az áramló anyag állapotváltozó tulajdonságai függenek a helytől, mint pl. az ideális csőreaktornál, akkor a mérlegegyenletet a reaktor egy kiszemelt infinitézimális térfogatelemére írjuk fel, majd ezt a teljes reaktortérfogatra összegezzük (integráljuk) (21. ábra).



21. ábra.  
Csőreaktor skémája

A következőkben az ideális kevert és az ideális csőreaktor anyagmérlegével foglalkozunk. A reaktorok hőforgalmát leíró entalpiamérlegeket itt nem tárgyaljuk.

#### 14.2 Kevert tartályreaktor

Az ideális kevert reaktor tárgyalását nagyon megkönnyíti, hogy a reakcióelegy koncentrációja a tökéletes keveredés miatt független a helytől és egy bizonyos felfutási szakasz után az időtől is (stacionárius működés).

Az anyagmérleg egy kiválasztott  $A$  reaktánsra:

$$I_{nb} = vV + \frac{dn_A}{dt} + I_{nk} \quad (160)$$

ahol  $I_{nb}$  az időegység alatt betáplált anyagmennyiség mólokban (az  $A$  komponens belépő anyagárama),  $v$  a reakciósebesség,  $V$  a reaktor térfogata,  $\frac{dn_A}{dt}$  a komponens felhalmozódásának sebessége (ez fogyás esetén negatív),  $I_{nk}$  az  $A$  komponens kilépő anyagárama.

Stacionárius esetben  $\frac{dn_A}{dt} = 0$ .  $I_{nk}$ -t kifejezhetjük  $I_{nb}$  és a konverzió segítségével:  $I_{nk} = I_{nb}(1 - w)$ .

Így

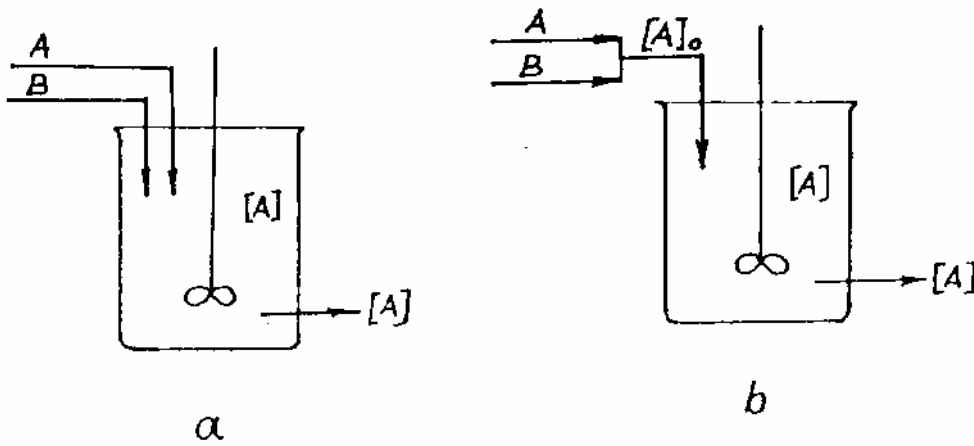
$$I_{nb}w = vV \quad (161)$$

Ennek az egyszerű összefüggésnek mindkét oldala a reaktorban időegység alatt átalakult anyagmennyiséget fejezi ki.  $I_{nb}$ -t célszerű az össz-betáplálás térfogati sebessége ( $I_{vb}$ ) és a kiindulási koncentráció ( $A_0$ ) szorzataként behelyettesíteni. Megfelelően csoportosítva a változókat:

$$\frac{1}{S} \equiv \frac{V}{I_{vb}} = [A]_0 \frac{w}{v} \quad (162)$$

Ez az ideális kevert reaktor alapegyenlete. A bal oldalon szereplő idő-dimenziójú hányadost reciprok térsebességnek  $\left(\frac{1}{S}\right)$  nevezzük. A reciprok térsebesség azt fejezi ki, mennyi idő alatt táplálunk be a reaktor térfogatával megegyező térfogatú reakcióelegyet. (Ha reakció nem jár térfogatváltozással, ez megegyezik az átlagos tartózkodási idővel.) A reciprok idő dimenziójú térsebesség ( $S$ ) azt adja meg, hogy időegység alatt a reaktortérfogat hányszorosát tápláljuk be.

A (162) összefüggésben  $A_0$  a kiválasztott reaktáns kiindulási (a reaktorba lépés előtti) koncentrációját jelenti. Amennyiben több reaktánsot táplálunk be,  $A_0$  fiktív koncentráció; úgy számítjuk ki, mintha a reaktánsok vagy azok oldatai a reaktorba lépés előtt tökéletesen összekeveredtek volna (22. ábra).



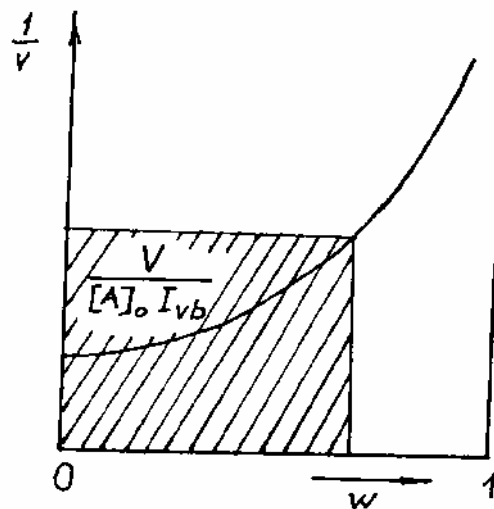
22. ábra.

Több reaktáns betáplálása kevert reaktorba (a) és  $A_0$  számításának modellje (b)

A kevert reaktor alapegyenletének a megoldásához a  $v(w)$  függvényt kell ismerni. Ha  $\frac{1}{v}$ -t ábrázoljuk  $w$  függvényben, a 23.

ábra szerint a téglalap területe  $\frac{w}{v}$ , azaz  $\frac{V}{[A]_0 I_{vb}}$ .

Ahogy a konverzióval közelítünk 1-hez, a téglalap területe rohamosan nő, ami azt jelenti, hogy az egyéb paraméterek változatlanul tartása mellett a betáplálási sebességet nagymértékben csökkenteni kell a kívánt konverzió eléréséhez.



23. ábra

Kevert reaktor alapegyenletének grafikus megoldása

Viszonylag egyszerű az analitikus megoldás, ha a reakciósebesség a  $v = kA^n$  típusú egyenlettel írható le, és elhanyagoljuk a reakcióval járó térfogatváltozást (folyadékreakciók és molekulaszám változás nélküli gázreakciók).

Ha  $n = 0$ ,

$$\frac{V}{I_{vb}} = \frac{[A]_0 w}{k} \quad (163)$$

Ha  $n = 1$ ,

$$v = k[A] = k[A]_0(1-w) \quad (164)$$

$$\frac{V}{I_{vb}} = \frac{1-w}{k}$$

Ha  $n = 2$ ,

$$v = k[A]^2 = k[A]_0^2(1-w)^2 \quad (165)$$

$$\frac{V}{I_{vb}} = \frac{1}{k[A]_0} \frac{w}{(1-w)^2}$$

### 14.3 Ideális csőreaktor

Az ideális csőreaktorban a reakcióelegy összetétele a reaktor hossza mentén változik, így az anyagmérleget a 21. ábra szerint egy korong alakú infinitézimális  $dV$  térfogatelemre kell felírni:

$$I_{nb}(1-w) = v dV + \frac{d[A]}{dt} dV + I_{nb}(1-w-dw), \quad (166)$$

ahol  $I_{nb}$  az  $A$  komponens anyagárama a csőreaktor elején,  $w$  a konverzió a kiválasztott térfogatelemben való belépéskor,  $dw$  a konverzió megváltozása a térfogatelemben.  $\frac{d[A]}{dt}$  a komponens koncentrációjának időbeli változása, amely stacionárius esetben zérus. Ekkor a (166) összefüggés a következő egyszerű alakot ölti:

$$I_{nb} dw = v dV \quad (167)$$

A változókat szeparálva és integrálva:

$$I_{nb} \int_0^w \frac{dw}{v} = \int_0^V dV$$

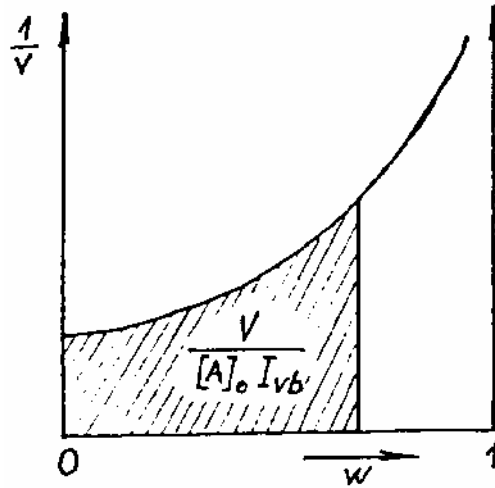
$$\frac{V}{I_{nb}} = \int_0^w \frac{dw}{v} \quad (168)$$

Elvégezve az  $I_{nb} = I_{vb} A_0$  helyettesítést:

$$\frac{1}{S} \equiv \frac{V}{I_{vb}} = [A]_0 \int_0^w \frac{dw}{v} \quad (169)$$

Ez az ideális csőreaktor alapegyenlete, amely hasonlóan (162)-höz, a reciprok térsebesség és a reakció paramétereinek között adja meg a kapcsolatot.

$\frac{1}{v}$ -t ábrázolva  $w$  függvényében a 24. ábra szerint a görbe alatti terület  $\frac{V}{[A]_0 I_{vb}}$ -vel egyenlő.



24. ábra  
Csőreaktor alapegyenletének grafikus megoldása

Ha összehasonlítjuk a kevert- és csőreaktor egyenletét és a 23.-24. ábrákat, látjuk, hogy a többi paraméter változatlanul tartása esetén ugyanazon reakció ugyanakkora konverzióig csőreaktort használva kisebb térfogatban valósítható meg, mint kevert reaktortal.

(169) egyenlet analitikus integrálása során figyelembe vesszük, hogy a konverzióval a reakcióelegy térfogata is változik (molekulaszám-változással járó gázreakciók). A nyomás állandóságát feltételezve definiáljuk a relatív térfogatváltozást:

$$\mathcal{G} = \frac{V(w=1) - V_0}{V_0}, \quad (170)$$

ahol  $V_0$  a reakcióelegy kiindulási térfogata,  $V(w=1)$  pedig a teljes átalakuláshoz tartozó térfogat. Ennek alapján

$$V = V_0(1 + \mathcal{G}w) \quad (171)$$

A pillanatnyi koncentráció a konverzió függvényében:

$$[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{n_{A0}(1-w)}{V_0(1+\mathcal{G}w)} = [A]_0 \frac{1-w}{1+\mathcal{G}w} \quad (172)$$

Ezt a kifejezést írjuk a csőreaktor alapegyenletében a koncentráció helyébe.

Ha a reakció sebessége  $v = k A^n$  típusú egyenlettel írható le:

$$\frac{1}{S} = \frac{V}{I_{vb}} = [A]_0 \int_0^w \frac{dw}{k[A]^n} = \frac{1}{k[A]_0^{n-1}} \int_0^w \frac{(1+\mathcal{G}w)^n}{(1-w)^n} dw \quad (173)$$

Ha  $n = 0$ :

$$\frac{V}{I_{vb}} = \frac{[A]_0 w}{k} \quad (174)$$

Ha  $n = 1$ :

$$\frac{V}{I_{vb}} = \frac{1}{k} \left[ (1+\mathcal{G}) \ln \frac{1}{1-w} - \mathcal{G}w \right] \quad (175)$$

Ha  $n = 2$ :

$$\frac{V}{I_{vb}} = \frac{1}{k[A]_0} \left[ (1+\mathcal{G})^2 \frac{w}{1-w} + 2\mathcal{G}(1+\mathcal{G}) \ln(1-w) - \mathcal{G}^2 w \right] \quad (176)$$