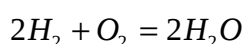


## Reakciókinetika (Zrínyi Miklós jegyzete alapján)

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 tekintsük a víz gázfázisú képződését.



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.

Könnyen 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.

Az egyetlen lépésben végbemenő egyszerű (köztitermék 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 közttitermékekről, melyeken át a folyamat lezajlik.

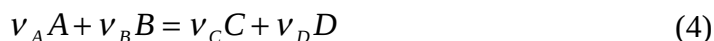
Köztitermékeknek azokat a kémiai képződményeket (molekulákat, atomokat, gyököket, ionokat, stb.) nevezzük, amelyek a reakció folyamán kimutathatók, és amelyek az adott körülmények között végtermékekké alakulnak át. A legtöbb reakció egy vagy több közttitermék képződésén keresztül játszódik le. Ez alól 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 katalízisról, 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 közttermékeknek nincs hatása az átalakulás sebességére. Ellenkező esetben visszacsatolós reakcióval van dolgunk. Ha a reakció termékei vagy közttermékei növelik a reakció sebességét, akkor autokatalízissel, ha pedig csökkentik, akkor autoinhibícióval van dolgunk.

## 2. A reakciósebesség fogalma

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,  $v_A$ ,  $v_B$ ,  $v_C$ , s  $v_D$ , 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

$$v_A \neq v_B \quad \text{és} \quad v_C \neq v_D$$

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 reakciósebességet 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 köztitermékek, és párhuzamos reakciók sem játszódnak le egyidejűleg. Ha feltesszük, hogy a térfogat nem változik a reakció során, használhatjuk a koncentrációt is a reakciósebesség kifejezésére:

$$v = \frac{1}{\nu_A} \left| \frac{d[A]}{dt} \right| \quad (7)$$

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.

$$v = \frac{1}{\nu_i A_S} \left| \frac{dn_i}{dt} \right| \quad (8)$$

### 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 reakciónál 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 elegyben.



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 szorozódnak. 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 koncentrációjának valamely hatványával:

$$v = k [A]^a [B]^b [C]^c \quad (22)$$

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

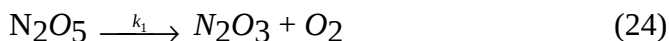
A kitevők összegét,  $a+b+c$ -t a reakció rendjének nevezzük. Az egyes komponensekre vonatkozó kitevőket pedig részrendeknek hívjuk. A  $HI$  elemeiből való képződése a (20)-as egyenlet szerint tehát másodrendű reakció, ugyanakkor külön a  $H_2$ -re és külön a  $I_2$ -re vonatkoztatva a részrend 1-gyel 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:

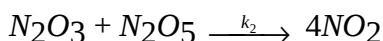


A reakciókinetikai mérések alapján azonban elsőrendű. Ennek oka az, hogy a (23)-mal megadott reakció két, egymást követő lépésben játszódik le.

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

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

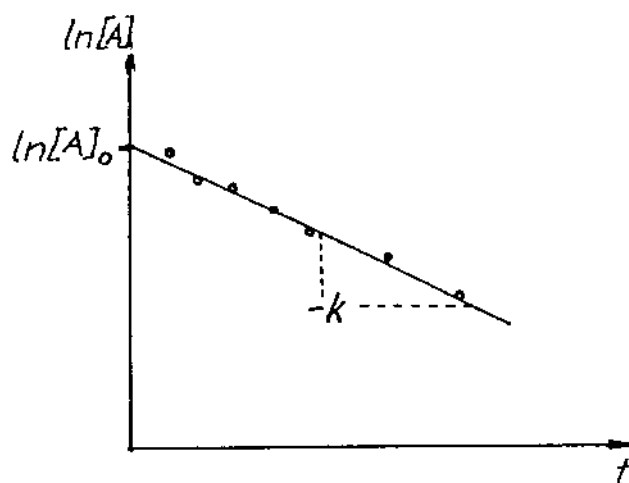
Elsőrendű reakciónál a koncentráció az idő függvényében exponenciálisan, a koncentráció logaritmus pedig lineárisan csökken. Megadhatjuk a termék keletkezésének időfüggését is. Ha a  $t = 0$  időpontban nem volt termék jelen, azaz  $[T]_0 = 0$ , akkor a sztöchiometriából következik, hogy

$$[T] = [A]_0 - [A] \quad (30)$$

(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

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

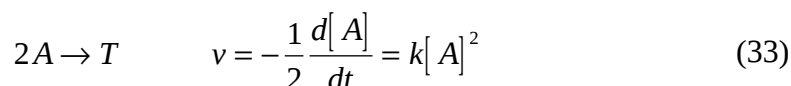
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (32)$$

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

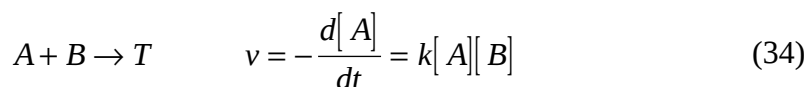
Az elsőrendű reakciók viszonylag ritkák. A nitrogénpentoxid bomlásán kívül a radioaktív izotópok bomlása, valamint az intramolekuláris átrendeződések egy része tartozik ide.

## 5. Másodrendű reakciók kinetikája

A másodrendű reakcióknak az alábbi két esete fordulhat elő:



vagy



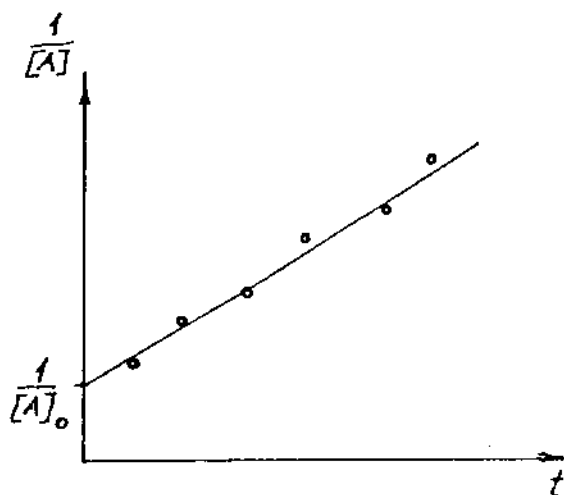
A továbbiakban foglalkozunk először az egyszerűbb (33)-as összefüggéssel megadott esettel. Az integrálás után - feltéve, ha  $t = 0$ -nál  $[A] = [A]_0$  - azt kapjuk, hogy

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

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.

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.

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:

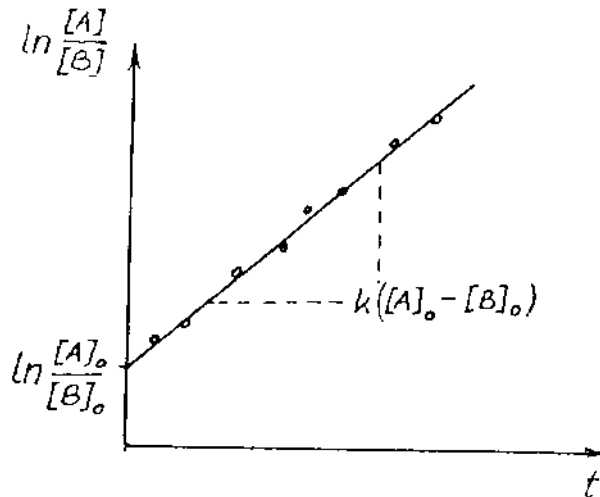
$$\int \frac{1}{x(p + sx)} dx = -\frac{1}{p} \ln \frac{p + sx}{x} \quad p \neq 0 \quad (41)$$

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.

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 (az egyszerűség kedvéért feltettük, hogy az aktivitási állandók egységnyiek). 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:

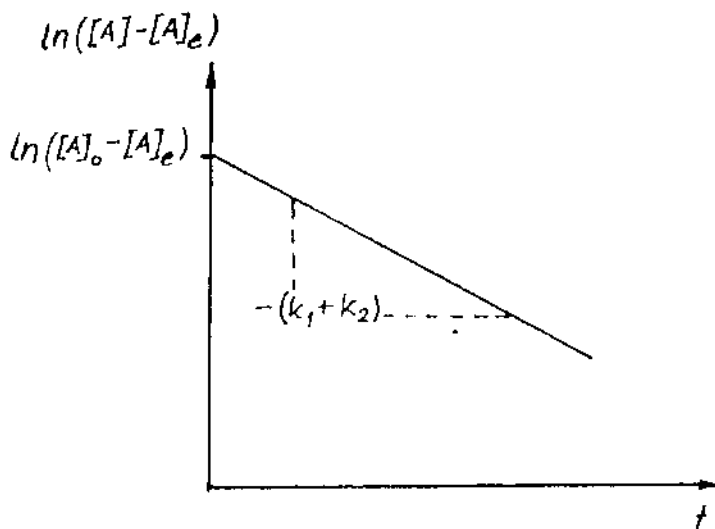
$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)([A] - [A]_e) \quad (52)$$

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.



5. ábra.

Megfordítható reakciók kinetikai egyenletének linearizált alakja

Az itt ismertetett kinetikai viselkedéssel jellemezhető pl. az izomerizáció.

## 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.



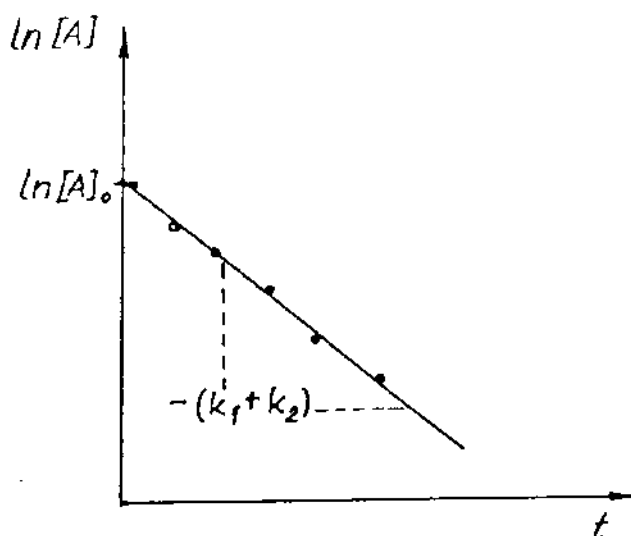
A sebességi egyenlet ebben az esetben a következő:

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

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.



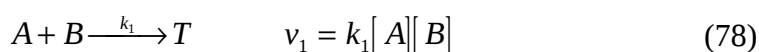
6. ábra.

Párhuzamos reakciók kinetikai egyenletének linearizált alakja

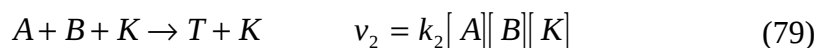
### 6.3 Homogén katalízis

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 katalízisről 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.

## 7. 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:

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

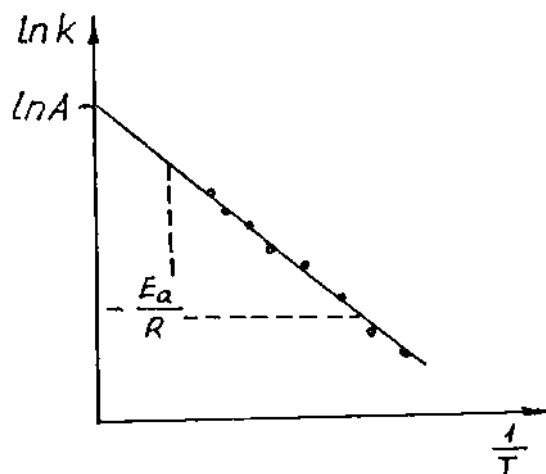
ahol  $E_a$  és  $A$  a reakcióra jellemző - a hőmérséklettől első közelítésben független - állandók. A (112)-es egyenletben  $E_a$  dimenzióját tekintve moláris energia jellegű mennyiség, amelyet aktiválási energiának nevezünk. A kísérleti tapasztalatok szerint  $E_a$  mindig pozitív érték. Az  $A$  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 hőmérsékleten meghatározott sebességi együtthatók logaritmusait ábrázoljuk az abszolút hőmérséklet reciprokéinak 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.

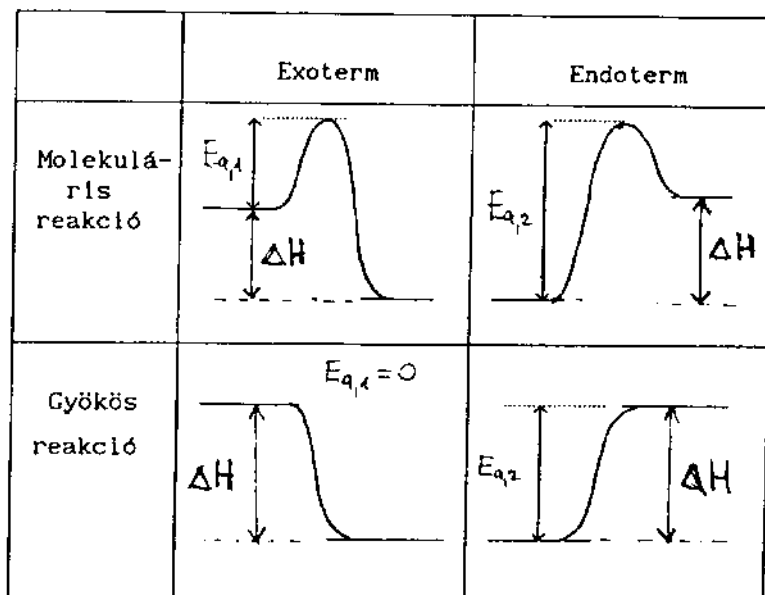
Megjegyezzük, hogy a reakciósebességi állandó hőmérsékletfüggésének leírására az Arrhenius egyenlet általában megfelelő. Szélesebb hőmérséklet-tartományban végzett pontos vizsgálatokkal azonban kimutatták, hogy nem teljesül  $A$  és  $E_a$  hőmérséklettől való függetlensége, amely a 12. ábrán látható 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  $U$ ,  $H$ ,  $A$  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.



13. ábra.

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

A reaktánsok és a termékek energiaszintjét a  $\Delta_r H$  reakcióhő választja el. Ahhoz, hogy a reakció lejátsszódjék először a reaktánsok energiaszintjét az  $E_{a1}$  aktiválási energiával meg kell növelni. A reakció lejátsszódása után  $E_{a1}$  és  $\Delta_r H$  felszabadul. Visszairányú reakciónál az aktiválási energia nem  $E_{a1}$ , hanem  $E_{a2} = E_{a1} + \Delta_r H$ . 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.