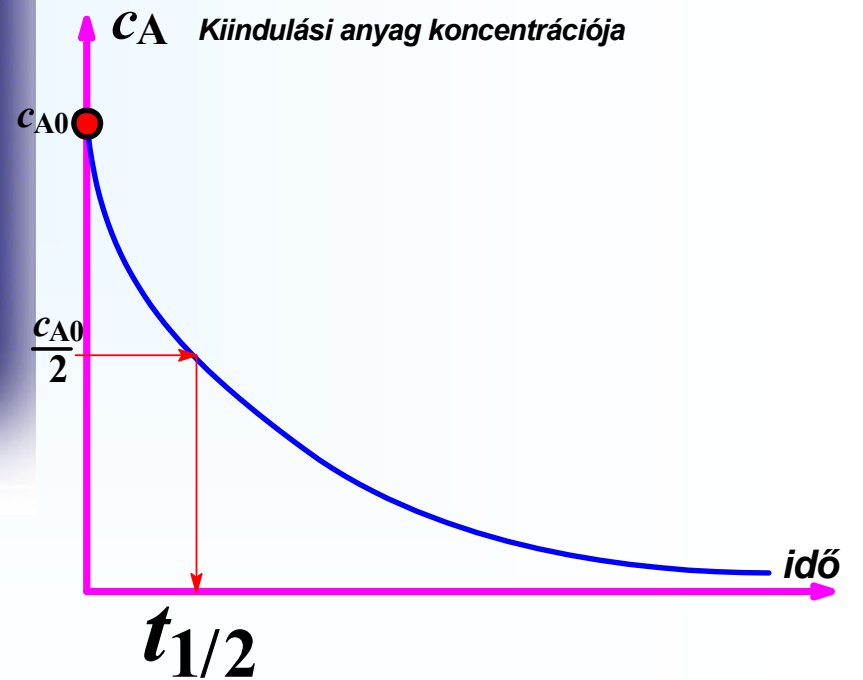




REAKCIÓKINETIKA



A bemutatót összeállította: Fogarasi József, Petrik Lajos SZKI, 2011

A reakciókinetika tárgya

A **reakciókinetika** a fizikai kémia egyik részterülete. A **kémiai reakciók mechanizmusával és az időbeli lefolyásával**, (valamint más fizikai-kémiai folyamatok – mint például a **diffúzió, adszorpció, kristályosodás** stb.) – időbeli végbemenetelével foglalkozik.

A kémiai reakciók időbeli lefolyásának vizsgálata fontos. Egyes esetekben az üzemi berendezések termelékenysége vagy éppen biztonsága függ attól, hogy gyorsan, nagy sebességgel, játszódik le a reakció.



Más esetekben pedig – például a korrózió esetén – a sebesség minél kisebbre csökkentése a cél.



A kémiai folyamatok a valóságban nem úgy mennek végbe pontosan, ahogy a sztöchiometriai egyenlet azt feltünteti. A legtöbb reakció **összetett**, vagyis több, egymás mellett végbemenő, vagy egymást követő **elemi** reakcióból áll.

A reakciósebesség fogalma

A mindennapi életben megkülönböztetünk gyors és lassú reakciókat. A fénytűneménnyel végbemenő égési folyamatok mind gyors reakciók, ugyanakkor pl. az anyagcsere folyamatok, a fák korhadása, a rothadás, a föld belsejében végbemenő szenesedési folyamatok stb. mind lassan mennek csak végbe.

A kémiai reakciókban valamilyen **kiinduló** anyag reagál (vagy anyagok reagálnak), miközben **termékek** képződnek. Ez a folyamat lehet gyors, viszonylag rövid idő alatt végbemenő – ún. pillanatreakció – és nagyon lassan lejátszódó is. Ennek a számszerű jellemzésére használjuk a **reakciósebesség** fogalmát. A kiindulási anyagok anyagmennyisége fokozatosan csökken, a termékek anyagmennyisége pedig növekszik az idő előrehaladtával.

A reakciósebességet az időegységre jutó koncentráció változása mutatja:

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Mértékegysége:

$$\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \text{ s}}$$

Például: $A + B = C + D$ reakcióban $v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$

Általában megállapíthatjuk, hogy azok a reakciók mennek végbe pillanatszerű gyorsasággal, ahol a reakcióban résztvevő anyagoknak gyakorlatilag valamennyi részecskéje aktív állapotban van.

Pillanatreakció megy végbe

- oldatokban ionok, illetve
- szabad atomok és gyökök között.

Pillanatreakció az ionreakciók többsége. Pl.: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$

Lassú (idő)reakciók főként molekulák, vagy rácsban kötött részecskék között mennek végbe.

Időben lassan játszódik le pl. a következő reakció: $\text{HCOOH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{HBr}$
(A brómos víz szemmel láthatóan lassan színtelenedik el.)

A reakciósebességet a hőmérséklet, a koncentráció, gázfázisú reakcióknál a nyomás, heterogén reakcióknál a fázishatár megváltoztatásával befolyásolhatjuk.

Homogén reakcióknál a hőmérséklet emelésével a reakciósebesség exponenciálisan növekszik.

A heterogén reakcióknál a hőmérséklet emelésével a diffúzió sebessége megnő, tehát

- megnövekszik az a sebesség, amellyel a reagáló anyagok mozgékony részei a határfelülethez jutnak, illetve
- megnövekszik a reakció termékének a határfelületről való eltávozásának sebessége, miáltal újabb reagáló molekuláknak jut hely.

A hőmérséklet emelése minden reakció sebességét megnöveli.

A pillanatnyi reakciósebesség számítása

A pillanatnyi reakciósebesség és koncentráció között felírhatók a következő összefüggések:

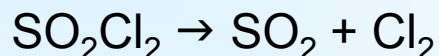
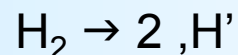
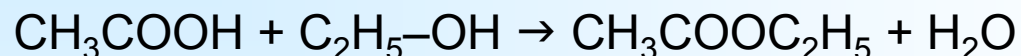
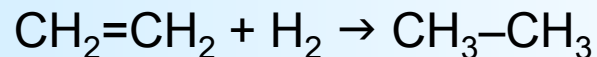
$A + B \rightarrow$	$v = k \cdot [A][B]$	$H_2 + I_2 \rightarrow$ $v = k \cdot [H_2][I_2]$
$2 A + B \rightarrow$	$v = k \cdot [A]^2[B]$	$2 SO_2 + O_2 \rightarrow$ $v = k \cdot [SO_2]^2[O_2]$
$A + 3 B \rightarrow$	$v = k \cdot [A][B]^3$	$N_2 + 3 H_2 \rightarrow$ $v = k \cdot [N_2][H_2]^3$

Általában: $aA + bB + cC \rightarrow$ reakcióra: $v = k \cdot [A]^a[B]^b[C]^c$

ahol k a reakciósebességi állandó, a szögletes zárójelbe írt képletek az anyagok anyagmennyiség-koncentrációi, a reakcióegyenlet együtthatója szerinti hatványon.

Homogén elsőrendű reakciók

A homogén reakciók esetén **minden anyag azonos fázisban van**. Ilyenek a folyadék fázisban és a gázfázisban lejátszódó reakciók. Pl.



A fenti reakciók közül elsőrendűek azok a reakciók, melyekre igaz, hogy a reakciósebesség az idő előre haladtával **exponenciálisan változik**. Ilyenek a pl. bomlási folyamatok, vagy azok, ahol az egyik reakciópartner nagy feleslegben van.

Az elsőrendű folyamatokban a kiindulási anyag koncentrációja exponenciális függvény szerint csökken az idő függvényében:

$$c = c_0 \cdot e^{-kt}$$

c_0 : kezdeti koncentráció

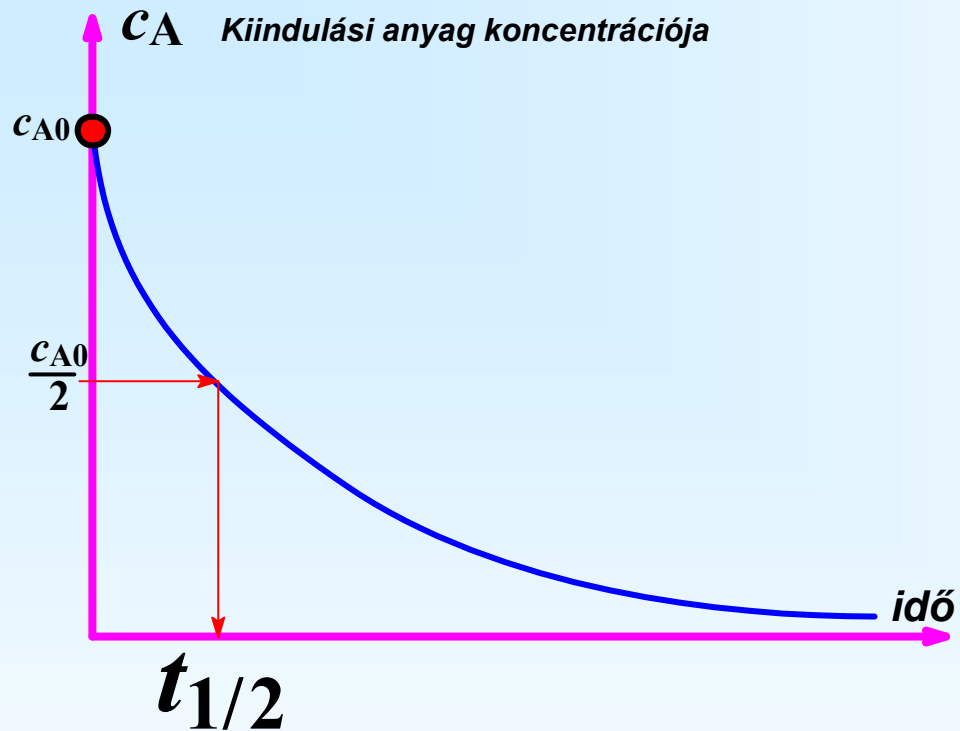
c : koncentráció a t időpillanatban

k : reakciósebességi állandó

t : idő

e : a természetes alapú logaritmus alapja, konstans. $e = 2,718$

A felezési idő



Az elsőrendű folyamatok felezési ideje független a kiindulási koncentrációtól.

$$c = c_0 \cdot e^{-kt}$$

A felezési idő alatt azt az időtartamot értjük, ami alatt a kezdeti koncentráció a felére csökken.

$$\text{ha } t = t_{1/2} \text{ akkor } c = \frac{c_0}{2}$$

$$\frac{c_0}{2} = c_0 \cdot e^{-kt_{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-kt_{1/2}}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Összetett reakciók

A kémiai reakciók lejátszódásának mechanizmusának ismerete segít megérteni a folyamatokat, segít megtudni azt, hogyan tudjuk befolyásolni azokat.

A legtöbb kémiai reakció sok elemi részfolyamatból áll. A részfolyamatok összessége az, amit gyakran egyetlen reakció-egyenlettel írunk le.

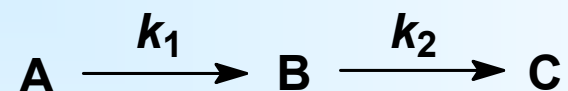
Az elemi részfolyamat alapján az összetett folyamatok az alábbi csoportokba sorolhatók:

- megfordítható reakciók
- sorozatos reakciók
- párhuzamos reakciók
- láncreakciók

Sorozatos reakciók

A kémiai átalakulások sokszor **több egymás után következő elemi reakcióból** tevődnek össze. E lépések alkotják a sorozatreakciók rendszerét.

Sorozatos reakciónak nevezzük azokat az összetett reakciókat, amelyekben az elemi reakciók egymást követik. Egy ilyen rendszer legegyszerűbb esete két egymás után következő lépésből áll.

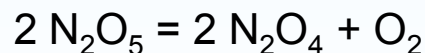


Általánosságban megállapítható, hogy az egymást követő elemi reakciókból álló összetett folyamat sebességét **mindig a leglassúbb** elemi reakció sebessége határozza meg.

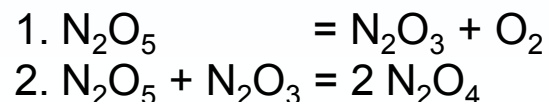
Ha az első folyamat lassúbb, mint a második ($k_1 \ll k_2$), akkor a „B” anyag gyakorlatilag elfogy, amint keletkezik, azonnal elfogyasztja a második reakció.

Ha a második folyamat lassúbb, mint a második ($k_2 \ll k_1$), akkor a „B” anyag felhalmozódik, mert a második reakció nem tudja elhasználni.

Ilyen reakció például a nitrogén-pentoxid bomlása kloroformos oldatban:



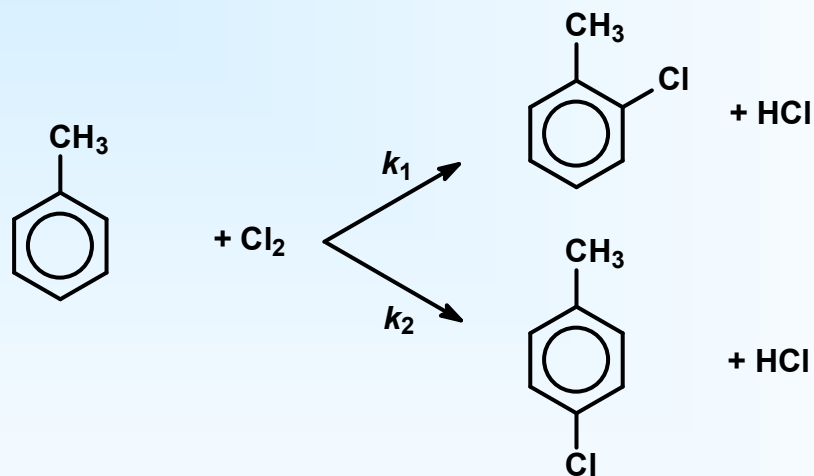
Ez a reakció látszólag elemi reakció, valójában azonban a két egymás utáni elemi lépésből áll:



Párhuzamos reakciók

A kémiai átalakulások iránya többféle lehet. **Több, egymás mellett bekövetkező elemi reakcióból** tevődnek össze.

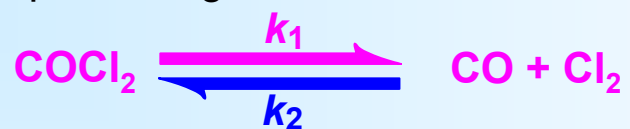
Párhuzamos reakciónak nevezzük azokat az összetett reakciókat, amelyekben az elemi reakciók egymást mellett zajlanak. Erre a szerves kémiában számtalan példát találunk:



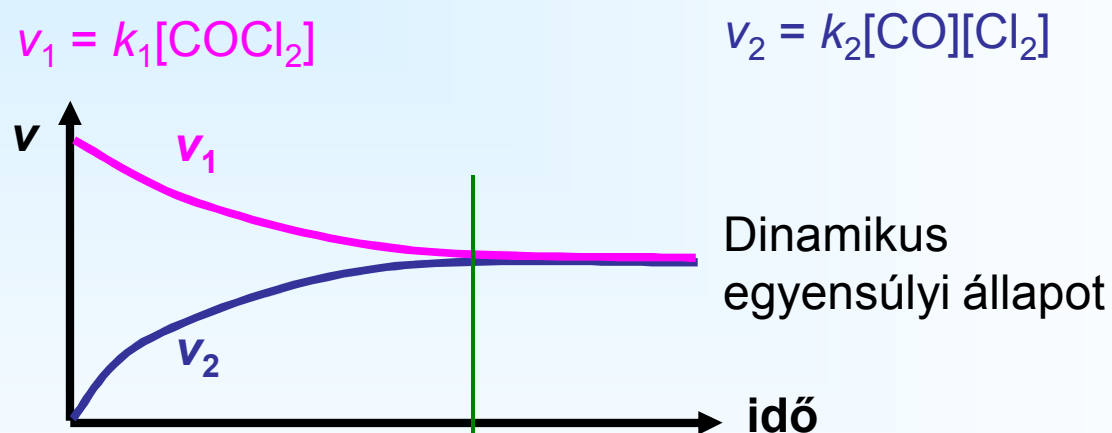
A keletkezett termékek arányát a reakciósebességi állandók határozzák meg.

Megfordítható reakciók

A megfordítható reakciókban az ellentétes irányú reakciók összemérhető sebességgel mennek végbe. Megfordítható pl. a foszgén bomlása:



A bruttó folyamat a két ellentétes irányú folyamat sebességének különbsége.

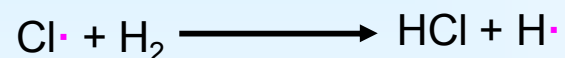
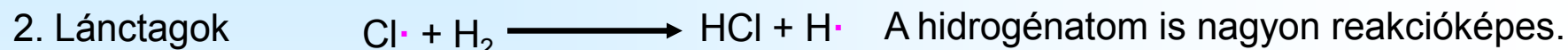
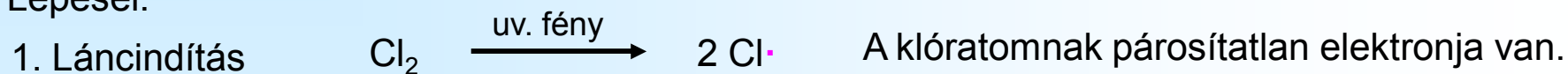


Egy idő után az **odaalakulás** és a **visszaalakulás** folyamata azonos sebességű lesz: beáll a **dinamikus egyensúly**.

Láncreakciók

A sorozatreakciók egyik speciális fajtája a láncreakció.

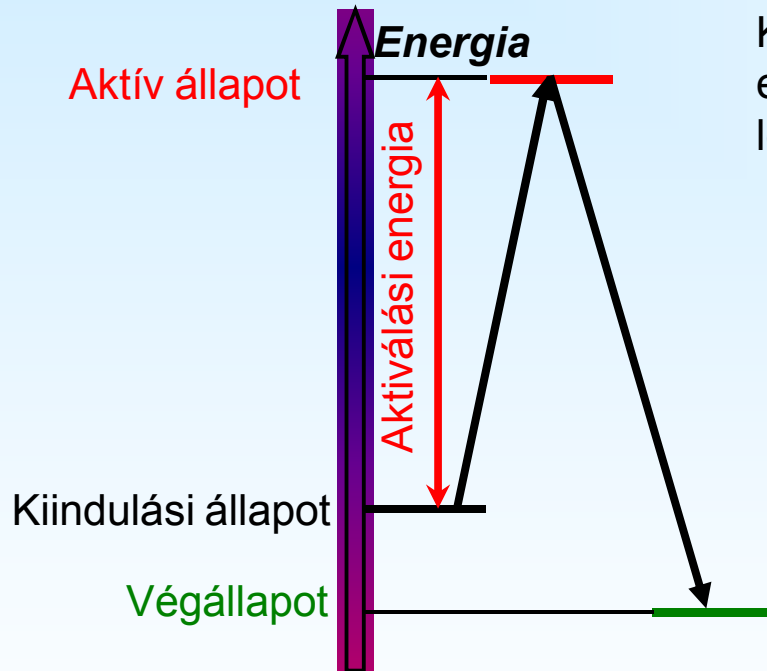
Lépései:



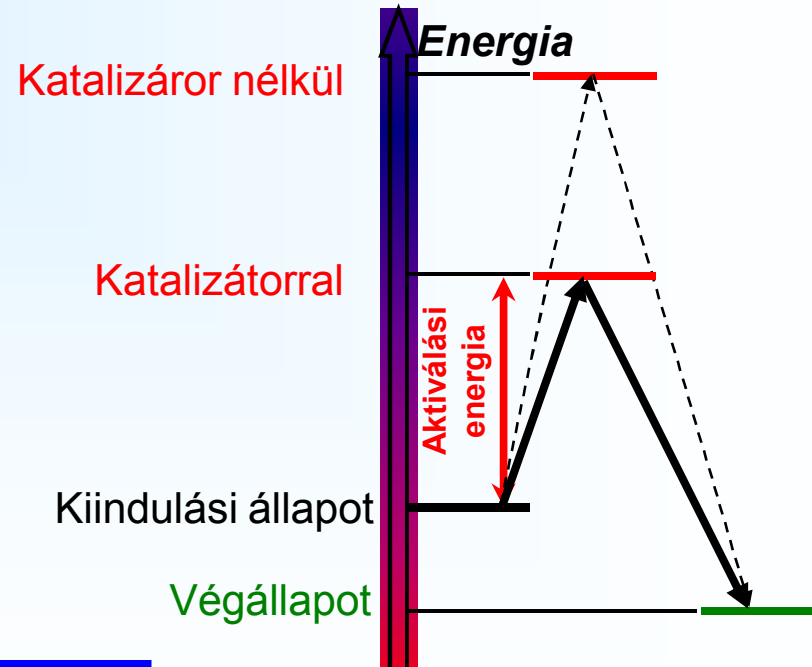
Láncreakcióval mennek végbe pl. a halogénezési reakciók egy része, az égési, robbanási folyamatok, a polimerizációs reakciók.

Katalízis

Sok, egyébként exoterm reakció sem megy végbe csupán azért, mert a reagáló anyagok együtt vannak. A reakciók csak akkor mennek végbe, ha az egymásra ható anyagok megfelelően aktív állapotba kerülnek. Az esetek túlnyomó részében ezt az aktív állapotot a hőmérséklet növelésével érhetjük el. Ha az aktiváláshoz nagyon sok energia kell, a reakciót nehéz beindítani.



Könnyebben megy végbe a reakció, ha az aktiválási energiát csökkenteni tudjuk. Ennek gazdasági előnye is lehet.



Azokat az anyagokat, amelyek befolyásolják a reakciók aktiválási energia igényét, és ezáltal hatnak a reakciók sebességére is, **katalizátor**oknak nevezzük



Csoportosítás

- Hatásuk szerint:
- **pozitív** katalizátorok: azok az anyagok, amelyek a reakciósebességet **növelik**.
 - **negatív** katalizátorok: azok az anyagok, amelyek a reakciósebességet **csökkentik**, a negatív katalizátorok, **inhibitorkok**. Pl. antioxidáns anyagok.
- Fázisuk szerint:
- **homogén** katalitikus folyamatok: azokat a folyamatok, amelyben a reakcióban résztvevő anyagok és a katalizátor is **azonos** fázisban vannak. Pl. a hidrolízist savval, vagy lúggal lehet katalizálni.
 - **heterogén** katalitikus folyamatok: azokat a folyamatok, amelyben a reakcióban résztvevő anyagok és a katalizátor **különböző** fázisban vannak. Pl. ammóniagyártás ($\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ fénoxid keverékkatalizátorokkal, $\text{SO}_2 + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$ katalizálása V_2O_5 -dal stb.

Példák a katalitikus folyamatokra

Permanganometriában a KMnO_4 oxidációs reakcióját a Mn^{2+} ionok katalizálják. Ez egy olyan folyamat, amelynél a katalizátor a reakcióban keletkezik, mennyisége nő, ezért ezt autókatalízisnek nevezzük.

Ammóniagyártás, salétromsavgyártás ammóniából.

Biokatalizátorok: enzimek, amelyek a tápanyagok lebontását, hormonok amelyek a sejtek működését, fejlődését segítik elő.
Pl.:
Fehérjebontó enzim a pepszin.
Az inzulin a cukor felhasználáshoz szükséges enzim keletkezését segíti elő.
Az adrenalin a szénhidrát anyagcserére ható enzim keletkezésének sebességét befolyásolja.