

Kinetika

- 15-1 A reakciók sebessége
- 15-2 Reakciósebesség mérése
- 15-3 A koncentráció hatása: a sebességtörvény
- 15-4 Nulladrendű reakció
- 15-5 Elsőrendű reakció
- 15-6 Másodrendű reakció
- 15-7 A reakció kinetika összefoglalása

Kinetika

15-8 Elméleti modellek

15-9 A hőmérséklet hatása

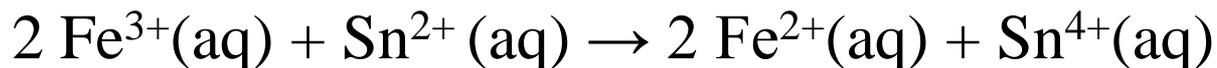
15-10 Reakciómechanizmus

15-11 Katalízis

- *Fókusz Égés, robbanás*

15-1 A reakciók sebessége

- A koncentrációváltozás sebessége az idő függvényében:



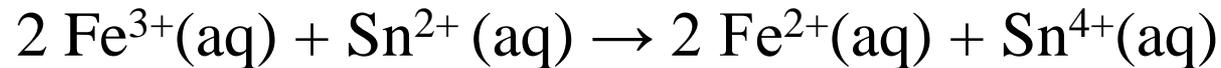
$$t = 38.5 \text{ s} \quad [\text{Fe}^{2+}] = 0.0010 \text{ M}$$

$$\Delta t = 38.5 \text{ s} \quad \Delta[\text{Fe}^{2+}] = (0.0010 - 0) \text{ M}$$

Képződési sebesség :

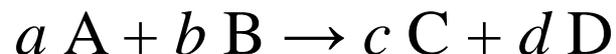
$$\frac{\Delta[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = \frac{0.0010 \text{ M}}{38.5 \text{ s}} = 2.6 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

Reakciósebesség



$$\frac{\Delta[\text{Sn}^{4+}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = - \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t}$$

Általánosított reakciósebesség



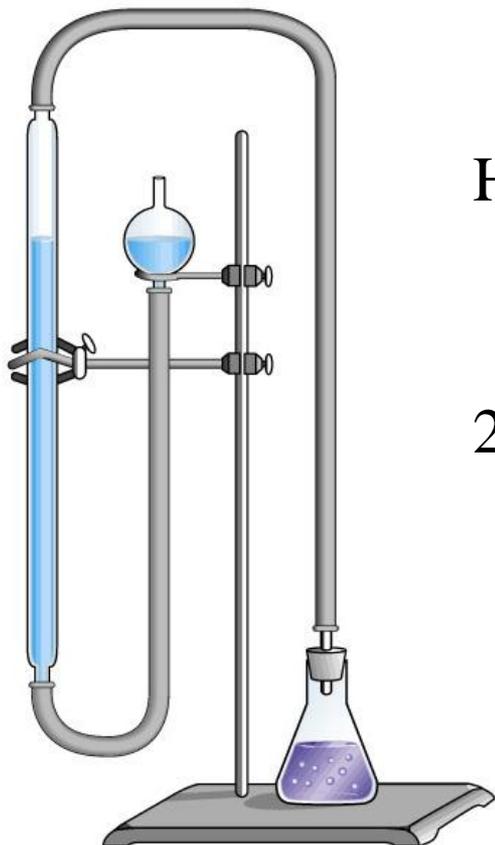
Reakciósebesség = a reagensek elfogyásának sebessége

$$= - \frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

= a termékek képződésének sebessége

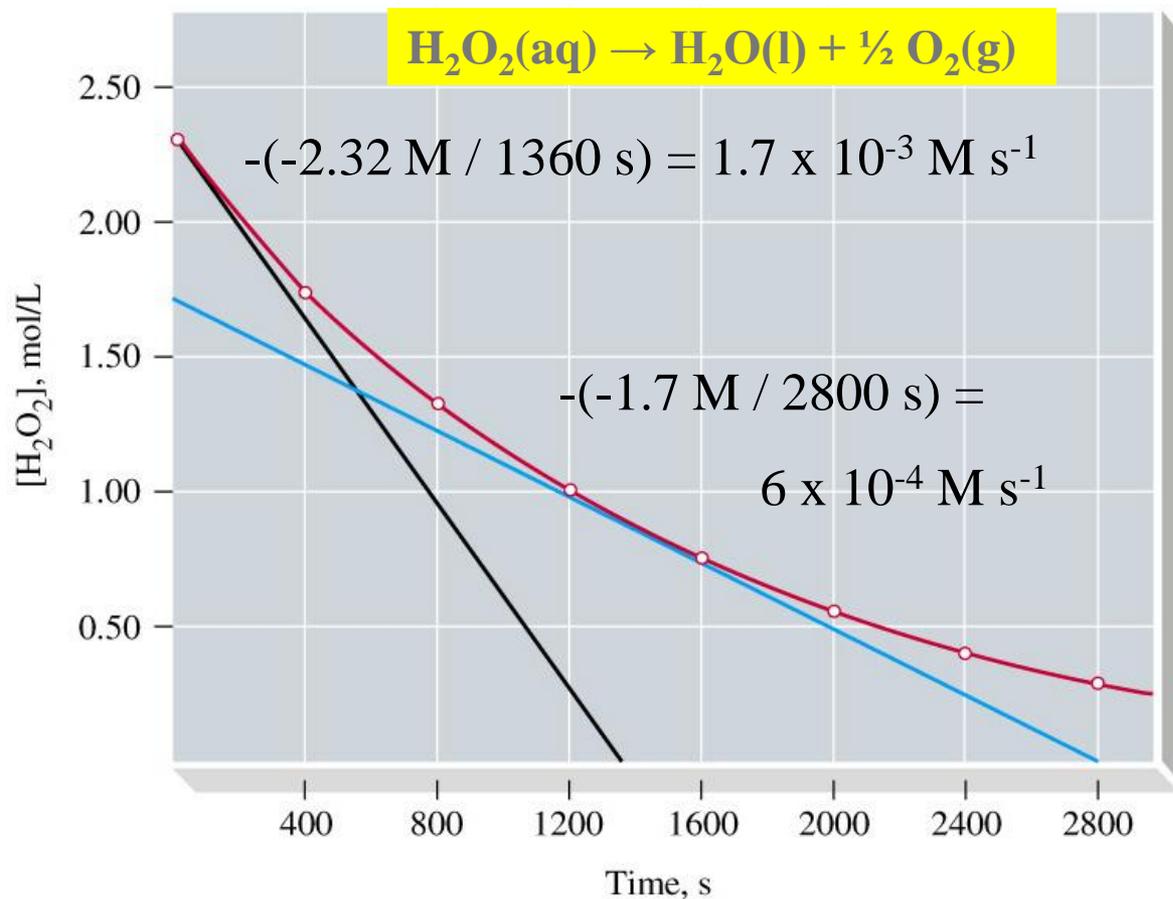
$$= \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

15-2 Reakciósebesség mérése



Példa 15-2

A kezdeti reakciósebesség meghatározása és felhasználása.



$$\text{Seb.} = \frac{-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$$

Példa 15-2

100s múlva mennyi lesz a koncentráció?

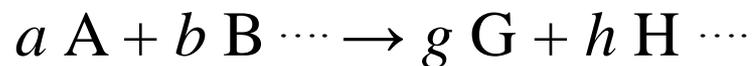
$$[\text{H}_2\text{O}_2]_i = 2.32 \text{ M} \quad \text{Seb.} = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ M s}^{-1} = \frac{-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$$

$$-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2] = -([\text{H}_2\text{O}_2]_f - [\text{H}_2\text{O}_2]_i) = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ M s}^{-1} \cdot \Delta t$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{100 \text{ s}} - 2.32 \text{ M} = -1.7 \cdot 10^{-3} \text{ M s}^{-1} \cdot 100 \text{ s}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{O}_2]_{100 \text{ s}} &= 2.32 \text{ M} - 0.17 \text{ M} \\ &= 2.17 \text{ M} \end{aligned}$$

15-3 A reakciósebesség függése a koncentrációtól: A sebesség törvény



$$\text{Reakciósebesség} = k [A]^m [B]^n \cdots$$

$$\text{Sebességi állandó} = k$$

$$\text{A reakció rendje} = m + n + \cdots$$

Példa 15-3: A kezdeti sebesség módszer

A reakció rendjének meghatározása a kezdeti sebesség módszerével.

Határozzuk meg a reakció rendjét a HgCl_2 és az $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -re nézve valamint az általános reakció rendet.

Figyeljük meg, hogy a kiindulási koncentrációk 2^n -es faktorial változnak:

TABLE 15.3 Kinetic Data for the Reaction:
 $2 \text{HgCl}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow 2 \text{Cl}^- + 2 \text{CO}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Experiment	$[\text{HgCl}_2]$, M	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, M	Initial rate, M min^{-1}
1	$[\text{HgCl}_2]_1 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1 = 0.15$	1.8×10^{-5}
2	$[\text{HgCl}_2]_2 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2 = 0.30$	7.1×10^{-5}
3	$[\text{HgCl}_2]_3 = 0.052$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3 = 0.30$	3.5×10^{-5}

x4
/2

Példa 15-3

$$R_3 = k \cdot [\text{HgCl}_2]_3^m \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n$$

$$R_2 = k \cdot [\text{HgCl}_2]_2^m \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2^n = k \cdot (2[\text{HgCl}_2]_3)^m \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n$$

$$\frac{R_2}{R_3} = \frac{k \cdot (2[\text{HgCl}_2]_3)^m \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n}{k \cdot [\text{HgCl}_2]_3^m \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n}$$

$$\frac{R_2}{R_3} = \frac{k \cdot 2^m \cdot [\text{HgCl}_2]_3^m \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n}{k \cdot [\text{HgCl}_2]_3^m \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n} = \frac{2^m R_3}{R_3} = 2.0$$

$$2^m = 2.0 \text{ ezért: } m = 1.0$$

Példa 15-3

$$R_2 = k \cdot [\text{HgCl}_2]_2^1 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2^n = k \cdot (0.105) \cdot (0.30)^n$$

$$R_1 = k \cdot [\text{HgCl}_2]_1^1 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^n = k \cdot (0.105) \cdot (0.15)^n$$

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{k \cdot (0.105) \cdot (0.30)^n}{k \cdot (0.105) \cdot (0.15)^n}$$

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{(0.30)^n}{(0.15)^n} = 2^n = \frac{7.1 \cdot 10^{-5}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 3.94$$

$$2^n = 3.94 \quad \text{ezért: } n = 2.0$$

Example 15-3

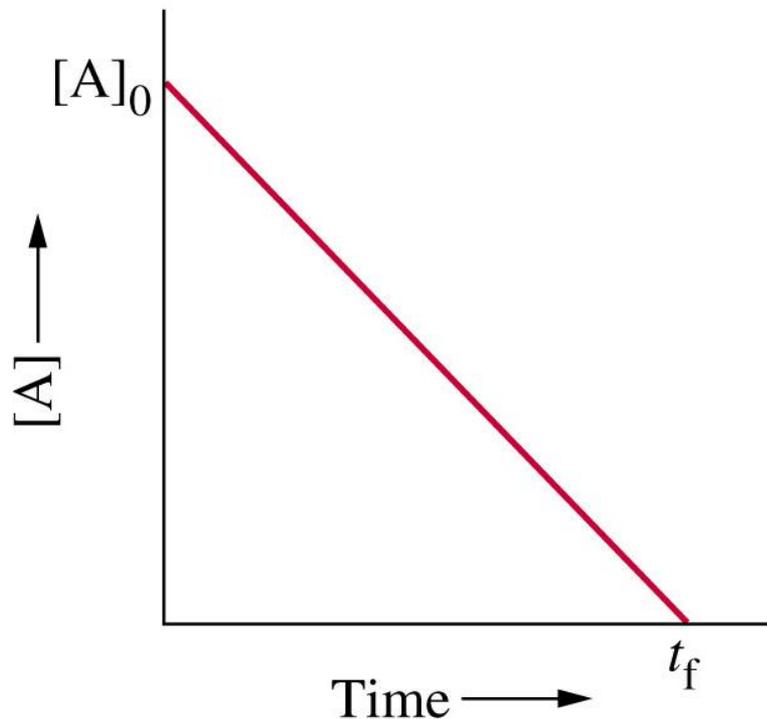
TABLE 15.3 Kinetic Data for the Reaction:
 $2 \text{HgCl}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow 2 \text{Cl}^- + 2 \text{CO}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Experiment	$[\text{HgCl}_2]$, M	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, M	Initial rate, M min^{-1}
1	$[\text{HgCl}_2]_1 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1 = 0.15$	1.8×10^{-5}
2	$[\text{HgCl}_2]_2 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2 = 0.30$	7.1×10^{-5}
3	$[\text{HgCl}_2]_3 = 0.052$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3 = 0.30$	3.5×10^{-5}

$$R_2 = k \cdot [\text{HgCl}_2]_2^1 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2^2$$

Elsőrend + **Másodrend** = Harmadrend

15-4 Nulladrendű reakció



$$R_{\text{rxn}} = k [A]^0$$

$$R_{\text{rxn}} = k$$

$$[k] = \text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Integrált sebességtörvény

$$\frac{-\Delta[A]}{\Delta t} = k \quad \xrightarrow[\text{infinitézimális}]{\Delta t} \quad \frac{-d[A]}{dt} = k$$

És **integráljunk** 0-tól t időig

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} -d[A] = \int_0^t k \cdot dt$$

$$-[A]_t + [A]_0 = kt$$

$$[A]_t = [A]_0 - kt$$

15-5 Elsőrendű reakciók

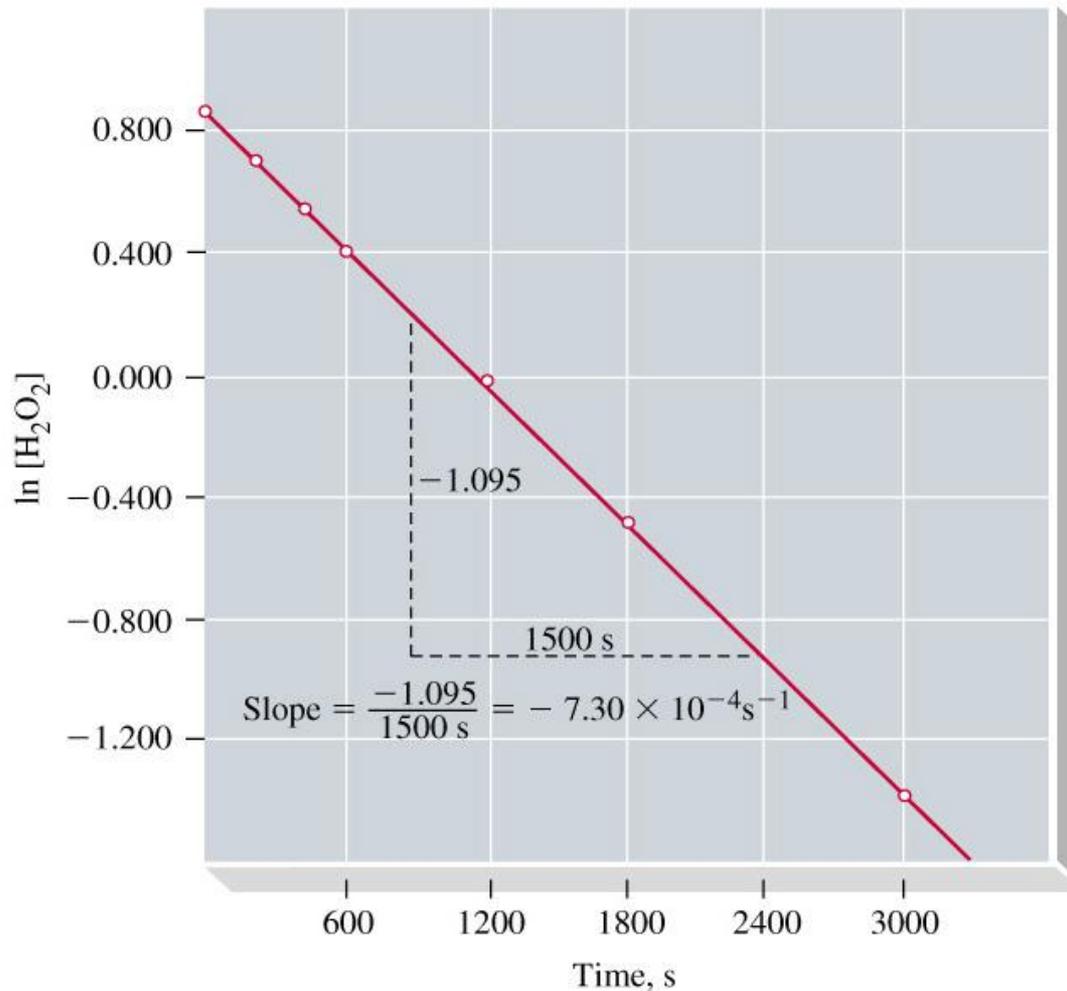


$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k [\text{H}_2\text{O}_2] \quad [k] = \text{s}^{-1}$$

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = - \int_0^t k \cdot dt$$

$$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt \quad \ln[\text{A}]_t = -kt + \ln[\text{A}]_0$$

Elsőrendű reakció



Felezési idő

- $t_{1/2}$ ennyi idő alatt csökken a reagens mennyisége a felére.

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{1/2[A]_0}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$-\ln 2 = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

Felezési idő

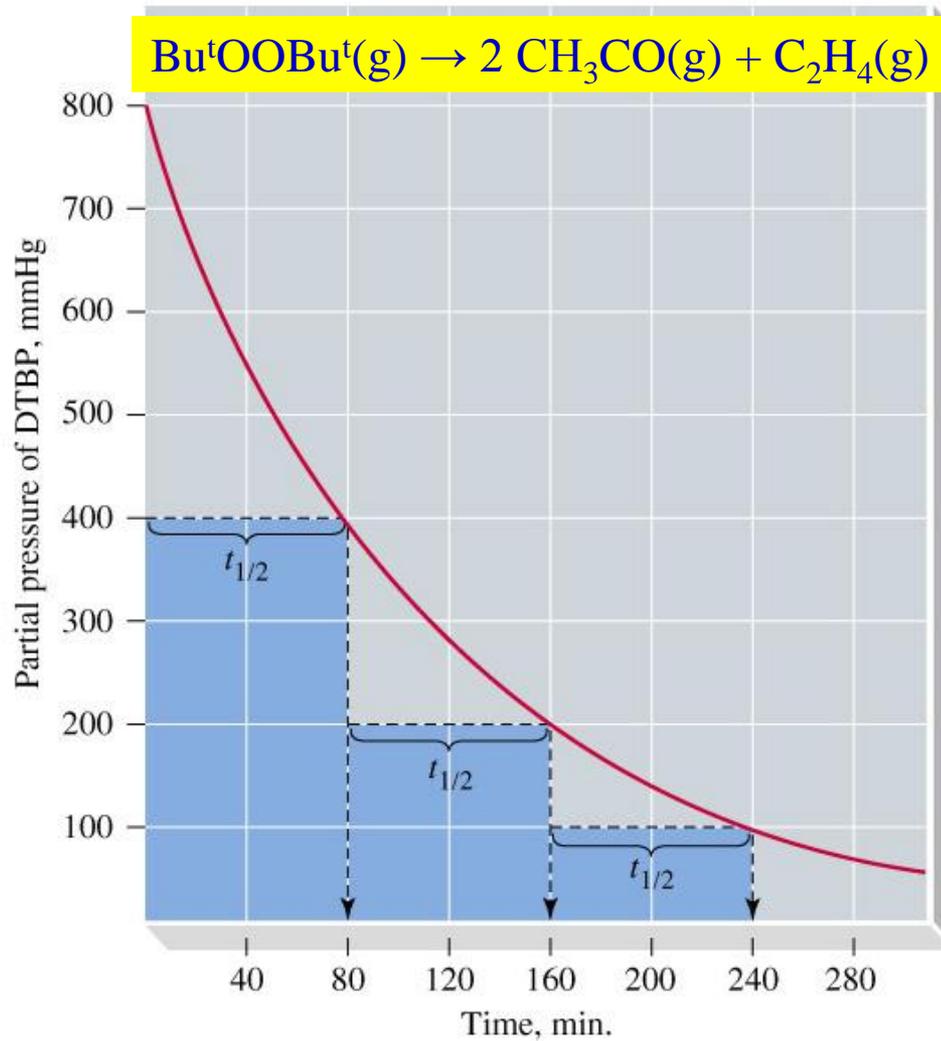


TABLE 15.4 Some Typical First-Order Processes

Process	Half-Life, $t_{1/2}$	Rate Constant k , s^{-1}
Radioactive decay of ${}_{92}^{238}\text{U}$	4.51×10^9 years	4.87×10^{-18}
Radioactive decay of ${}_{6}^{14}\text{C}$	5.73×10^3 years	3.83×10^{-12}
Radioactive decay of ${}_{15}^{32}\text{P}$	14.3 days	5.61×10^{-7}
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \xrightarrow{15^\circ\text{C}} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq}) + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%; margin-top: -10px;"> sucrose glucose fructose </div>	8.4 h	2.3×10^{-5}
$(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{415^\circ\text{C}} \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ <div style="margin-top: -10px;">ethylene oxide</div>	56.3 min	2.05×10^{-4}
$2 \text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow[45^\circ\text{C}]{\text{in CCl}_4} 2 \text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2(\text{g})$	18.6 min	6.21×10^{-4}
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(\text{aq})$	8.9×10^{-7} s	7.8×10^5

15-6 Másodrendű reakció

- A sebesség törvény exponensei: $m + n + \dots = 2$.

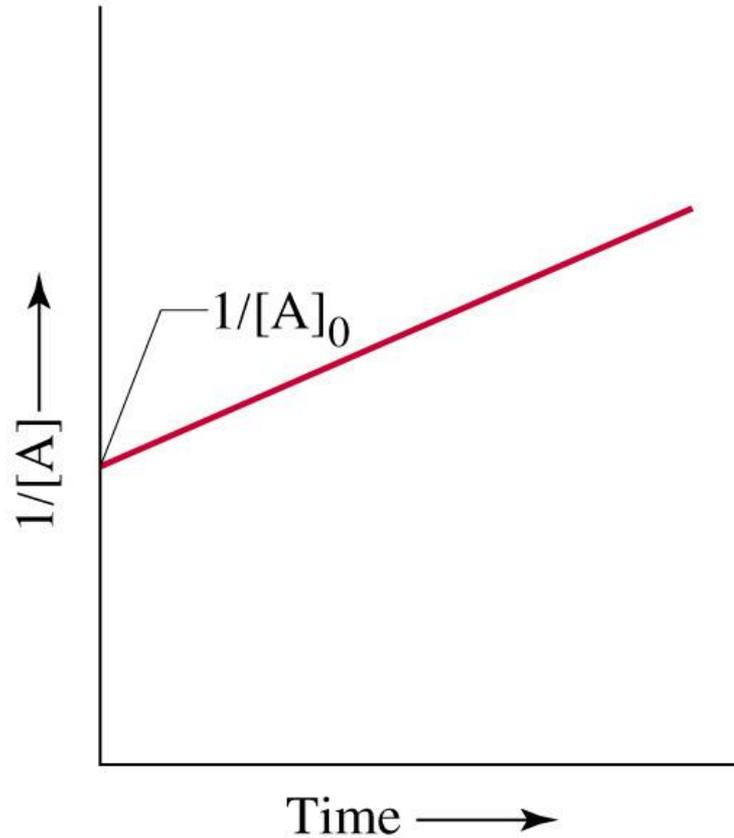
A \rightarrow termékek

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad [k] = \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} = \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = - \int_0^t k \cdot dt$$

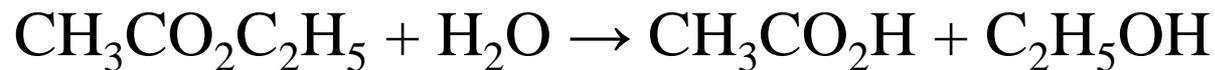
$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Másodrendű reakció



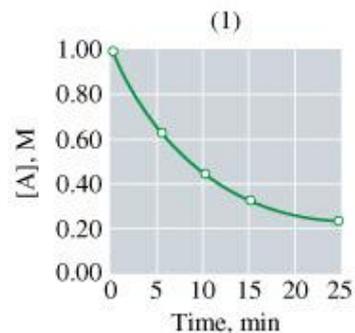
1. Elsőrendű reakció

- Egy egyszerűsítési lehetőség
- A sebességtörvény egyszerűbb.

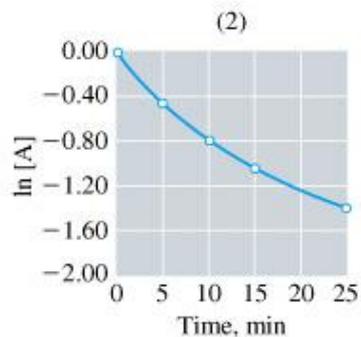


- Ha a víz koncentráció változása elhanyagolható a reakció során.
 - A sebességtörvény látszólag elsőrendű.
- Akkor használható, ha egy vagy több reagens koncentrációja olyan nagy, hogy alig változik és egy reagens koncentrációja kicsi.

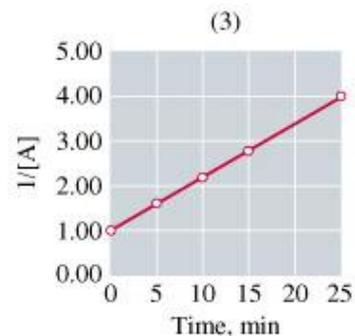
Tesztek a sebességtörvényhez



Rajz: $[A] - t$.



Rajz: $\ln[A] - t$.



Rajz: $1/[A] - t$.

15-7 A reakció kinetika összefoglalása

- Számítsuk ki a reakciósebességet egy ismert sebességtörvényből felhasználva:

$$\text{Reakciósebesség} = k [A]^m [B]^n \dots$$

- Határozzuk meg a pillanatnyi reakciósebességet:

Határozzuk meg az $[A]$ - t irántangenszt vagy,

$-\Delta[A]/\Delta t$, egy rövid Δt intervallumban.

Összefoglalás

- A reakciórend meghatározása:

A kezdeti sebesség meghatározásával.

Keressük meg azt a képletet ami egyenest ad.

Teszteljük a felezési idő feltételt: elsőrend.

Helyettesítsünk be az integrált sebesség törvénybe hogy megtaláljuk azt sebesség törvényt ami konzisztens k értéket ad.

Összefoglalás 2

- Keressük meg a k konstanst:

Az egyenes iránytangenséből.

Az integrált törvény kiértékeléséből.

Elsőrend: a felezési idő méréséből.

- Végül határozzuk meg a koncentrációkat és a hozzájuk tartozó időket az integrált törvény segítségével.

15-8 Elméleti modellek

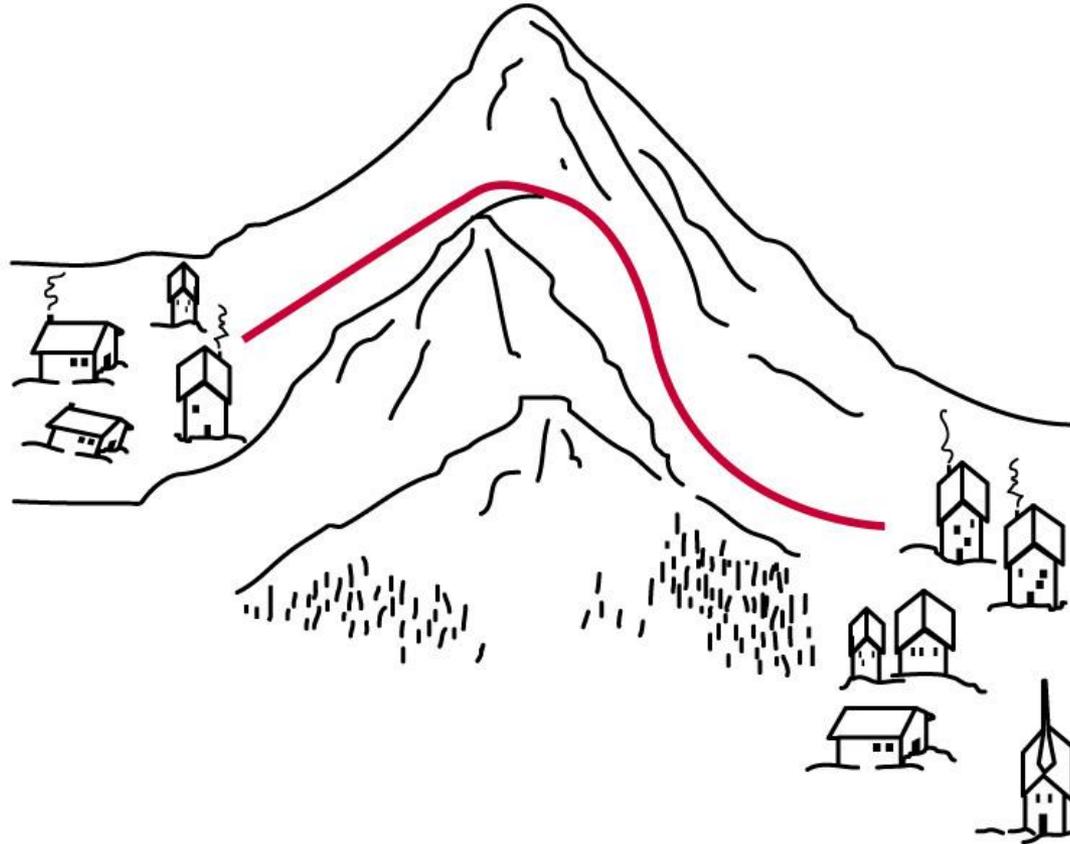
Ütközés elmélet

- A kinetikus molekula elmélet használható az **ütközések gyakoriságának** kiszámítására.
 - Gázok esetén 10^{30} ütközés/s.
 - Ha minden ütközés reakcióhoz vezetne akkor a reakció sebesség 10^6 M s^{-1} lenne.
 - A tényleges reakció sebesség 10^4 M s^{-1} körüli.
 - Még ez is nagyon gyors.
 - Az ütközéseknek csak töredéke vezet reakcióhoz.

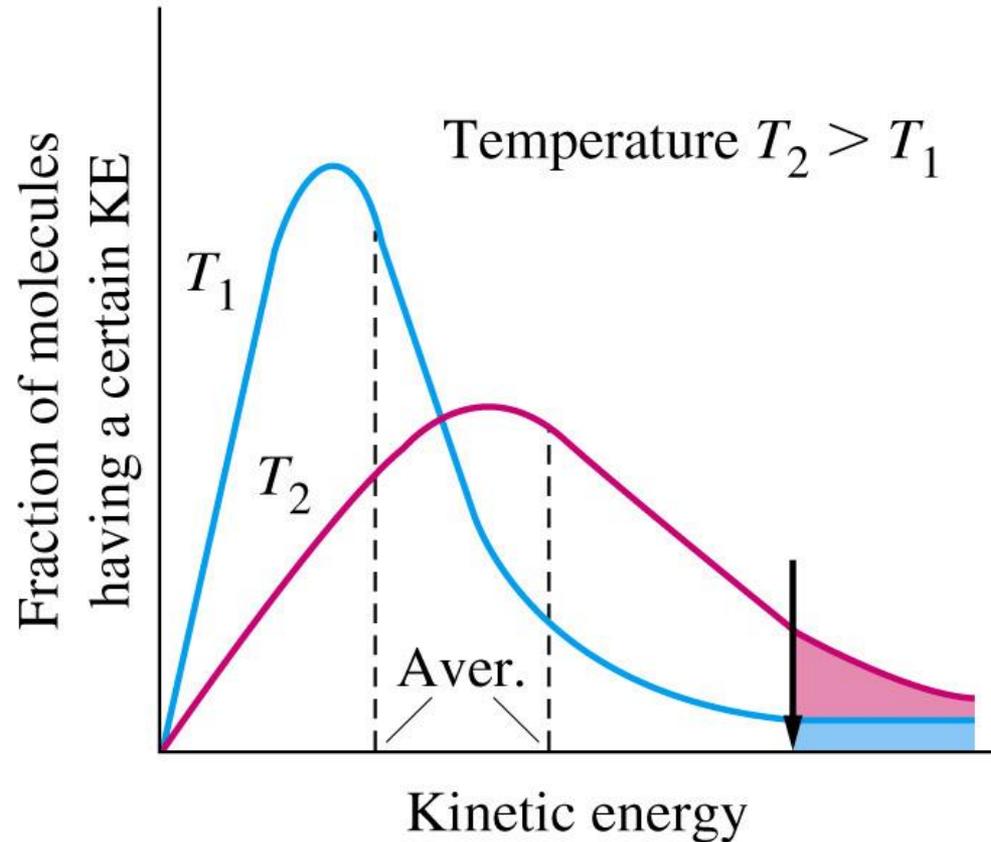
Aktiválási energia

- Ahhoz, hogy egy reakció lejátszódhasson olyan energia eloszlásra van szükség, amely képes arra, hogy a reagáló molekula bizonyos kötéseit felhasítsa.
- Az aktiválási energia:
 - Az a minimális kinetikus energiatöbblet amivel a molekuláknak rendelkezni kell ahhoz, hogy ütközéskor ténylegesen lejátszódjon a reakció.

Aktiválási energia – hegy gerinc



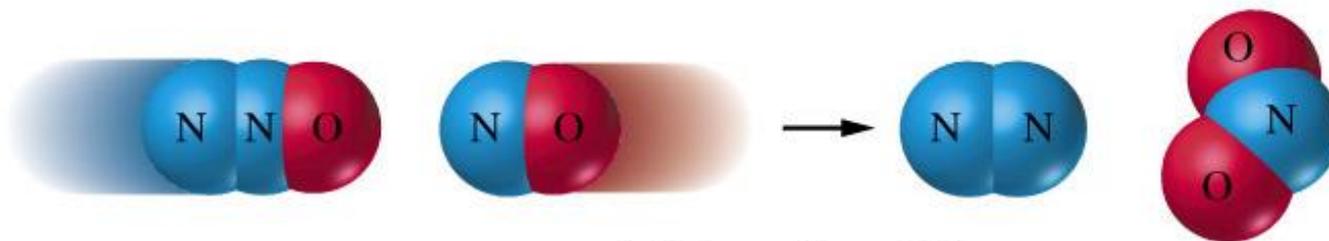
Kinetikus energia többlet



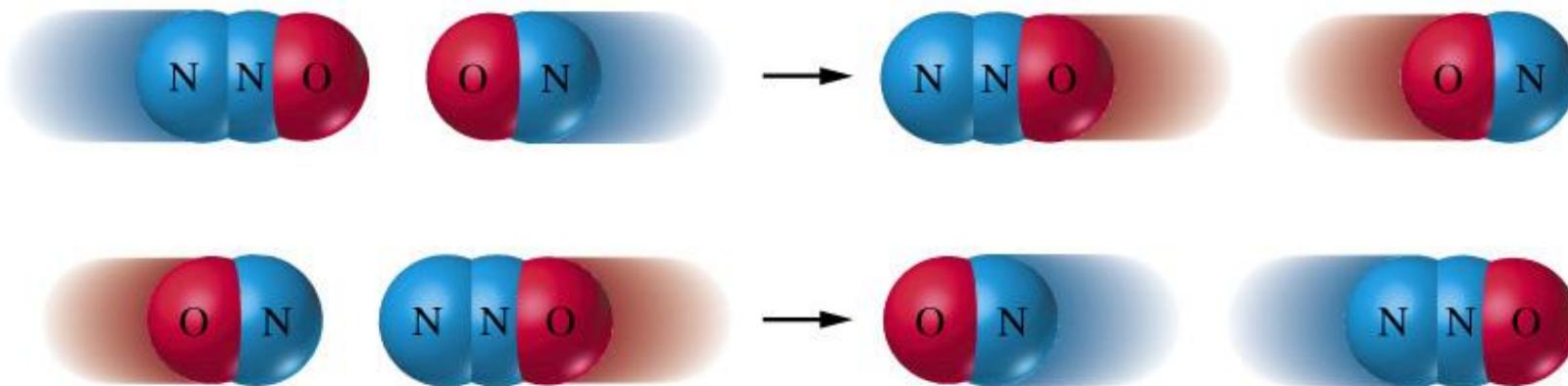
Ütközési elmélet

- Ha az aktiválási energia gát magas, csak kevés molekula rendelkezik a kellő kinetikus energiával, a reakció lassabb.
- Ha a hőmérséklet emelkedik, a reakciósebesség emelkedik (a kinetikus energiával együtt).
- A molekulák ütközési iránya fontos.

Ütközési elmélet 2



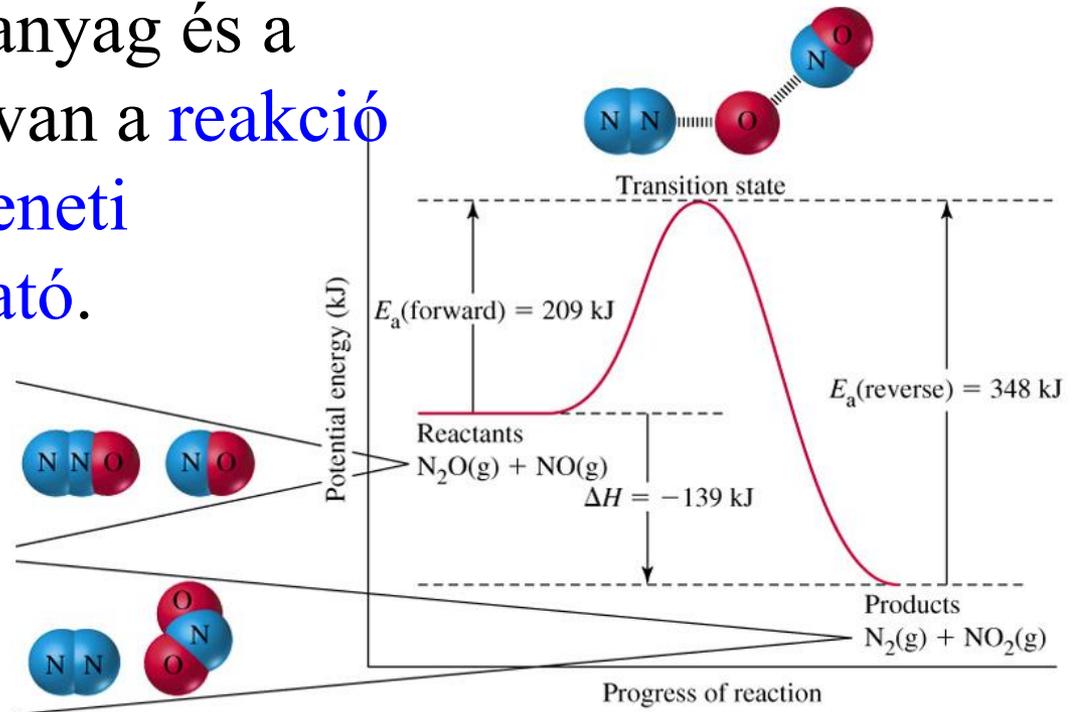
(a) Favorable collision



(b) Unfavorable collisions

Átmeneti állapot elmélet

- Az **aktivált komplex** egy olyan hipotetikus szerkezet ami a kiindulási anyag és a termékek között van a **reakció profilon**. Az átmeneti állapotban található.



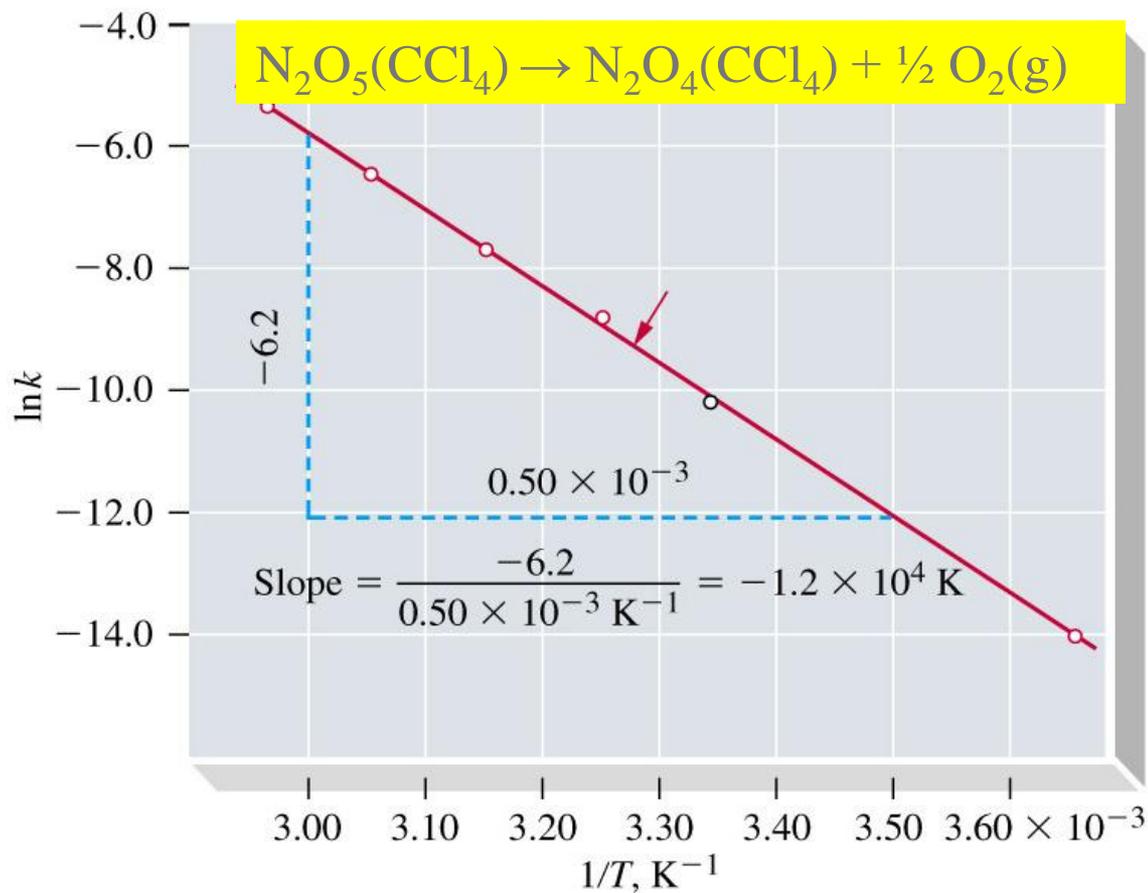
15-9 A hőmérséklet hatása a reakciósebességre

- Svante Arrhenius megmutatta, hogy sok reakciósebesség az alábbi képlet szerint függ a hőmérséklettől:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

Arrhenius diagram



$$\frac{-E_a}{R} = -1.2 \cdot 10^4 \text{ K}$$

$$E_a = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Arrhenius Egyenlet

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T_2} + \ln A - \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T_1} - \ln A$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{-E_a}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\}$$

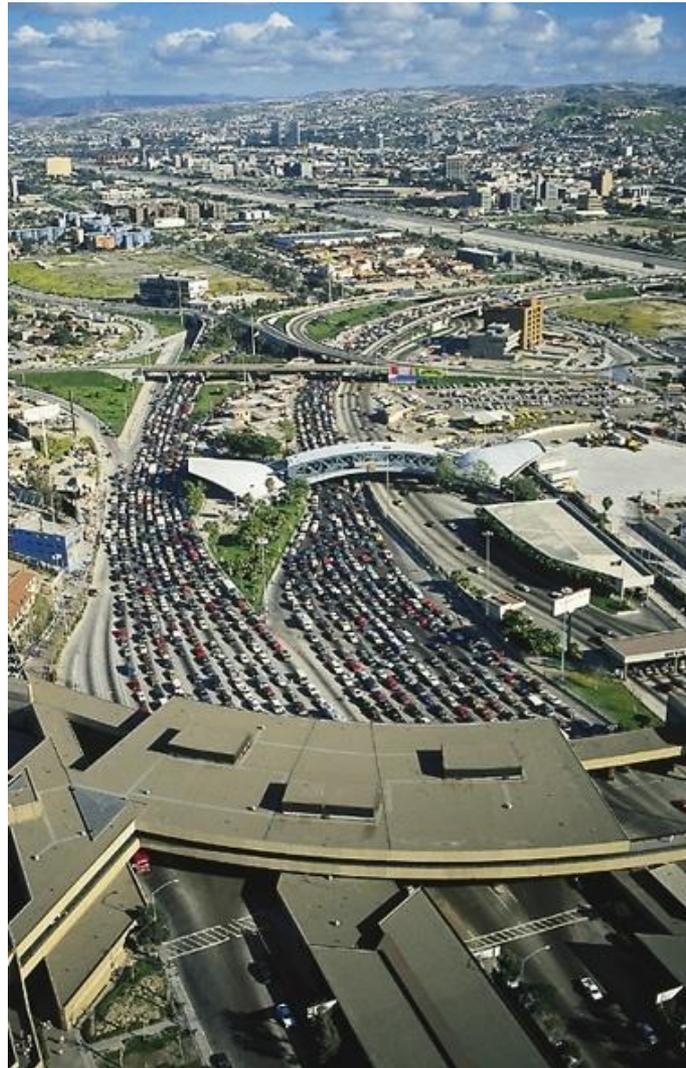
15-10 Reakció mechanizmusok

- A kémiai reakció lépésenkénti leírása.
- A lépéseket *elemi lépésnek* hívjuk.
 - *Elemi lépés*: a molekula szerkezete, geometriája és energiája jelentősen megváltozik.
- A reakció mechanizmus összhangban van:
 - A sztöchiometriával.
 - A kísérleti sebesség törvénnyel.

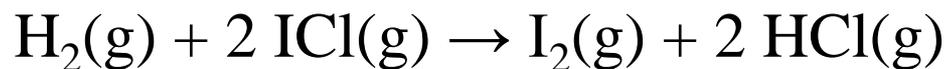
Elemi lépések

- Unimolekuláris vagy bimolekuláris.
- Elemi lépések koncentráció **exponensei** megegyeznek a **sztoichiometriai együtthatókkal**.
- Az elemi lépések **reverzibilisek**.
- **Intermedierek**: egy elemi lépésben képződnek és egy másikban elreagálnak.
- A leglassúbb elemi lépés lesz a **sebesség meghatározó**.

A sebesség meghatározó lépés



Lassú lépés, amelyet gyors követ



$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{ICl}]$$

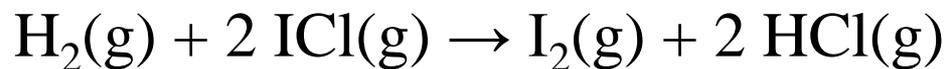
Feltételezett mechanizmus:



$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{ICl}]$$

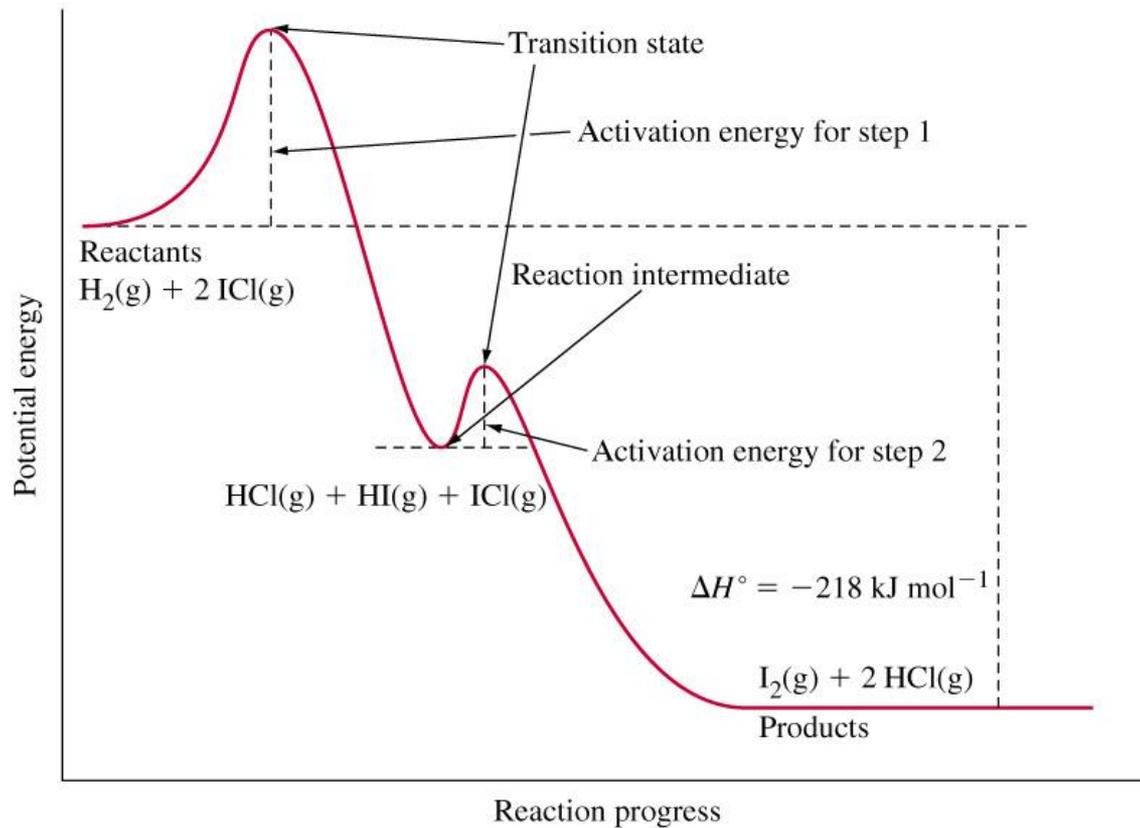


~~$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{HI}][\text{ICl}]$$~~

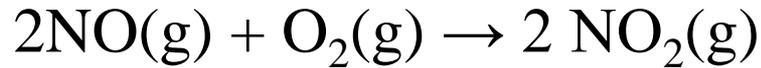


$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{ICl}]$$

Lassú lépés, amelyet gyors követ

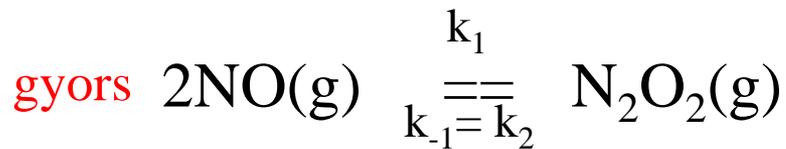


Gyors reverzibilis lépés, amelyet lassú követ



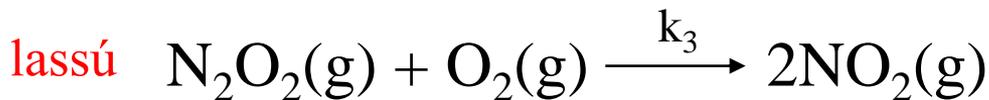
$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -k_{\text{obs}}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Feltételezett mechanizmus:



$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_2} [\text{NO}]^2 = K [\text{NO}]^2$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}$$

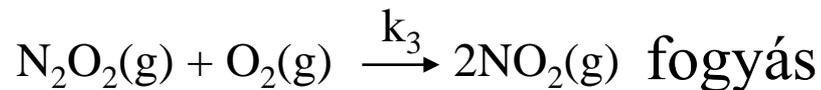
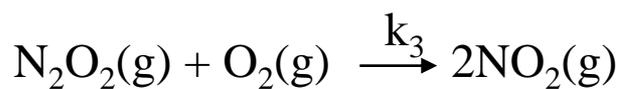
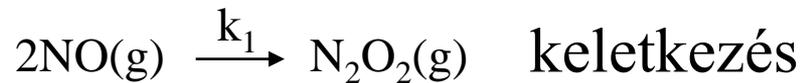
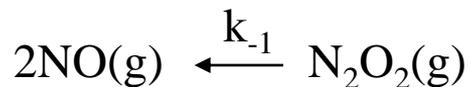
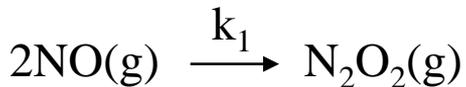


$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$



$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_3 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Egyensúly állapot közelítés



$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

Egyensúlyban a reakció sebessége nulla:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}]^2 - k_2[\text{N}_2\text{O}_2] - k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = 0$$

N_2O_2 keletkezés fogyás fogyás

Egyensúlyi állapot közelítés

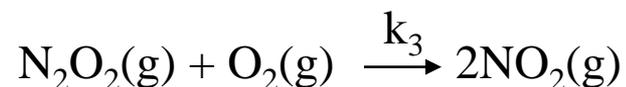
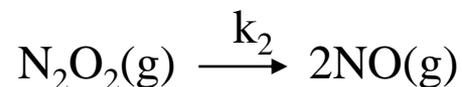
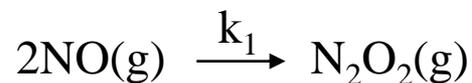
$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}]^2 - k_2[\text{N}_2\text{O}_2] - k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = 0$$

$$k_1[\text{NO}]^2 = [\text{N}_2\text{O}_2](k_2 + k_3[\text{O}_2])$$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{(k_2 + k_3[\text{O}_2])}$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = \frac{k_3 k_1 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{(k_2 + k_3[\text{O}_2])}$$

A feltételezések kinetikai következményei



$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_2 + k_3 [\text{O}_2]}$$

Ha $k_2 \ll k_3$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_3 [\text{O}_2]} = k_1 [\text{NO}]^2$$

Vagy

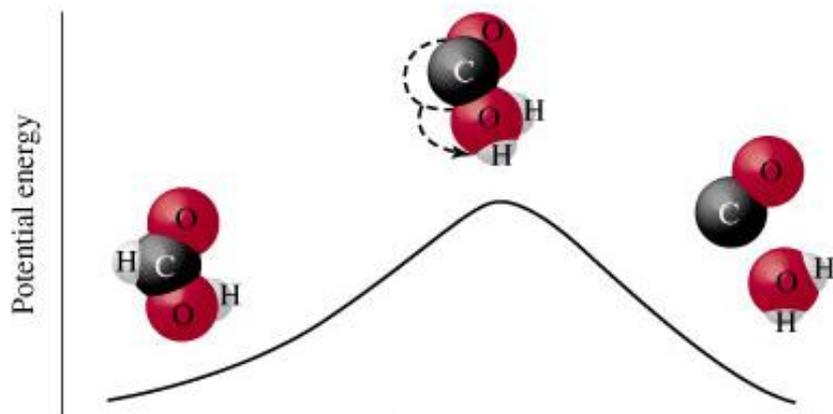
Ha $k_2 \gg k_3$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_2} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

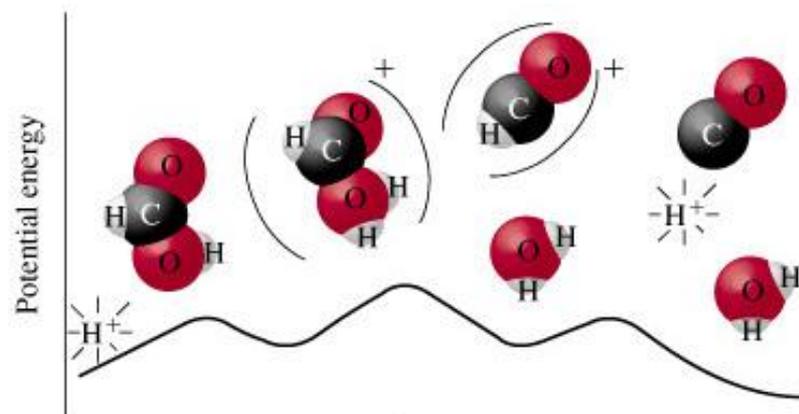
11-5 Katalízis

- Alternatív kis aktiválási energiájú reakció út.
- Homogén katalízis.
 - Minden komponens oldatban van.
- Heterogén katalízis.
 - A katalizátor szilárd.
 - A gáz vagy folyadék fázisú reagensek adszorbeálva vannak.
 - Az aktív helyek fontosak a reakció szempontjából.

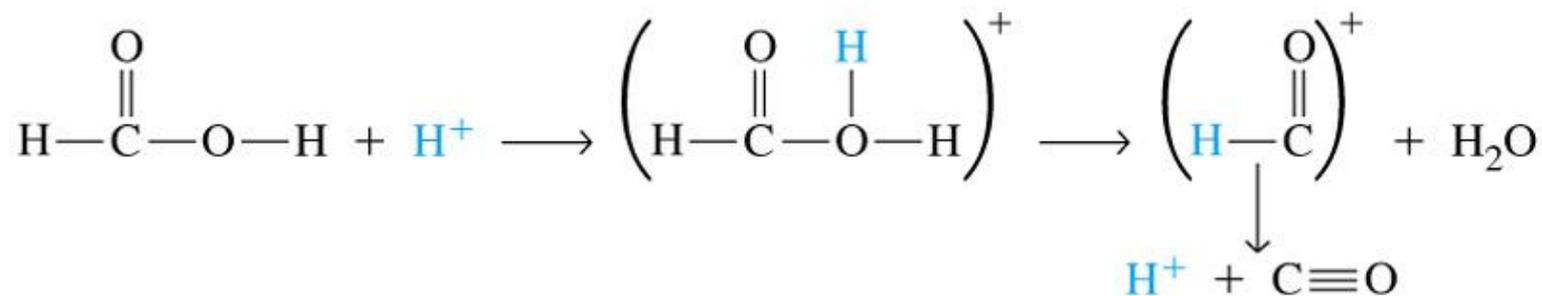
11-5 Katalízis



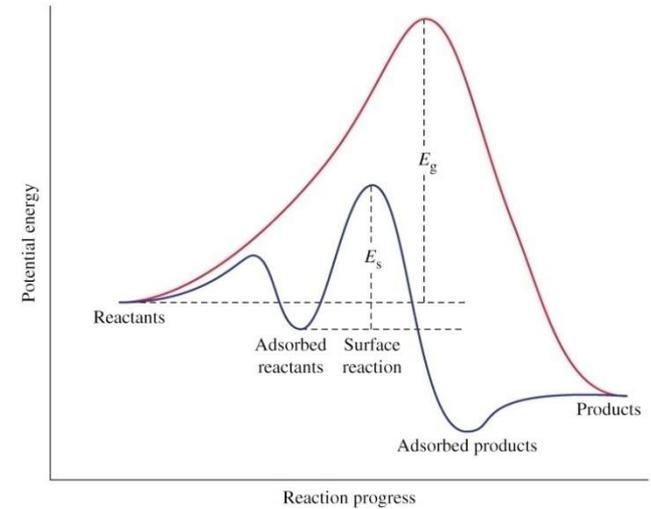
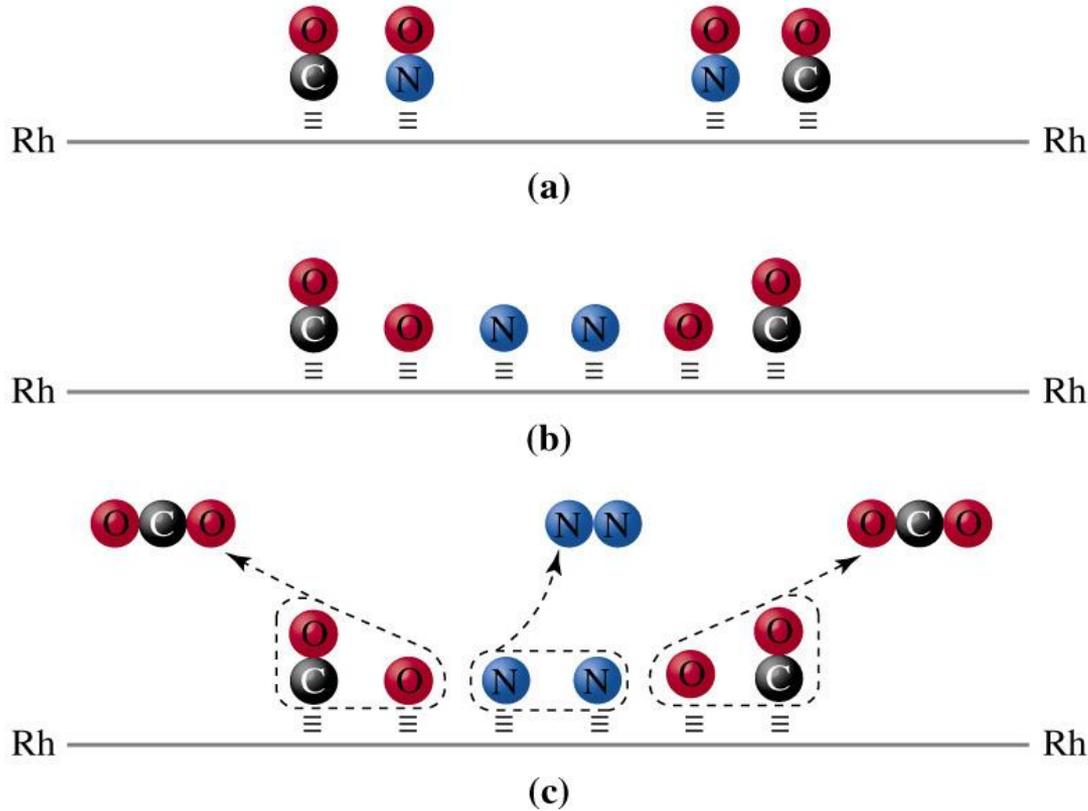
Reaction progress
(a) Uncatalyzed reaction



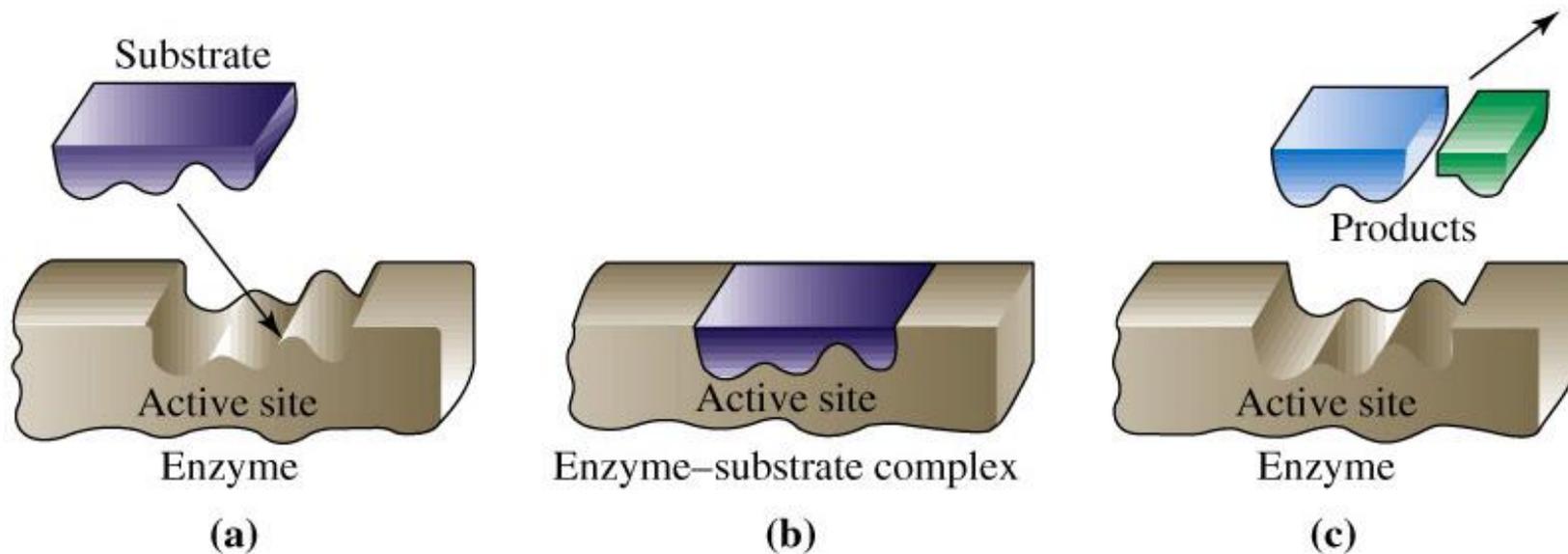
Reaction progress
(b) Catalyzed reaction



Katalízis felületen



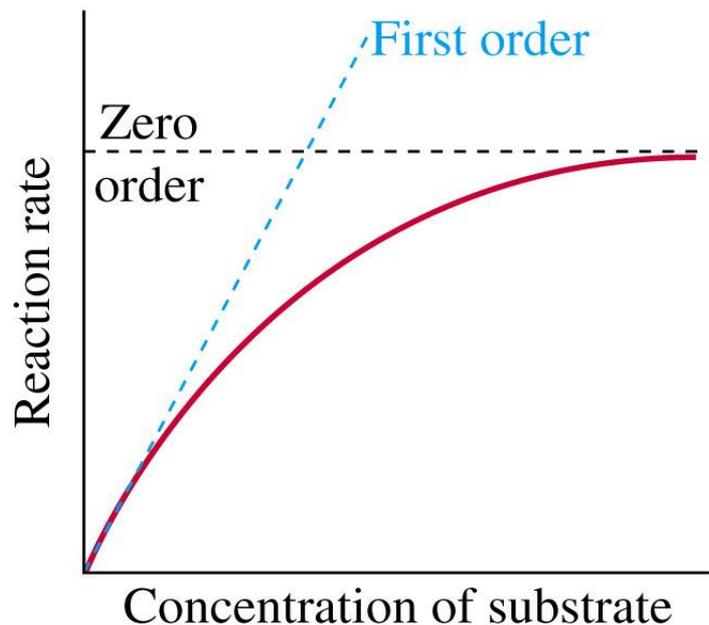
Enzim katalízis



Telítési kinetika



$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]$$



$$k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

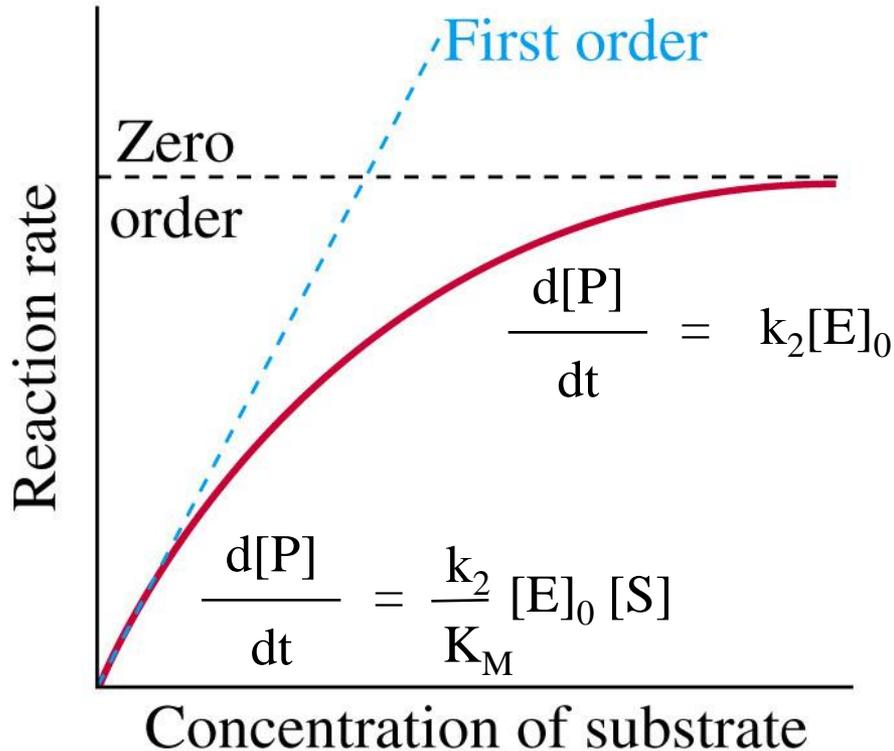
$$k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

$$k_1[S]([E]_0 - [ES]) = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0 [S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]}$$

Michaelis-Menten



$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1 [S]}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{\frac{(k_{-1} + k_2) + [S]}{k_1}}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_M + [S]}$$