

# Reakciókinetika

## Reakciósebesség



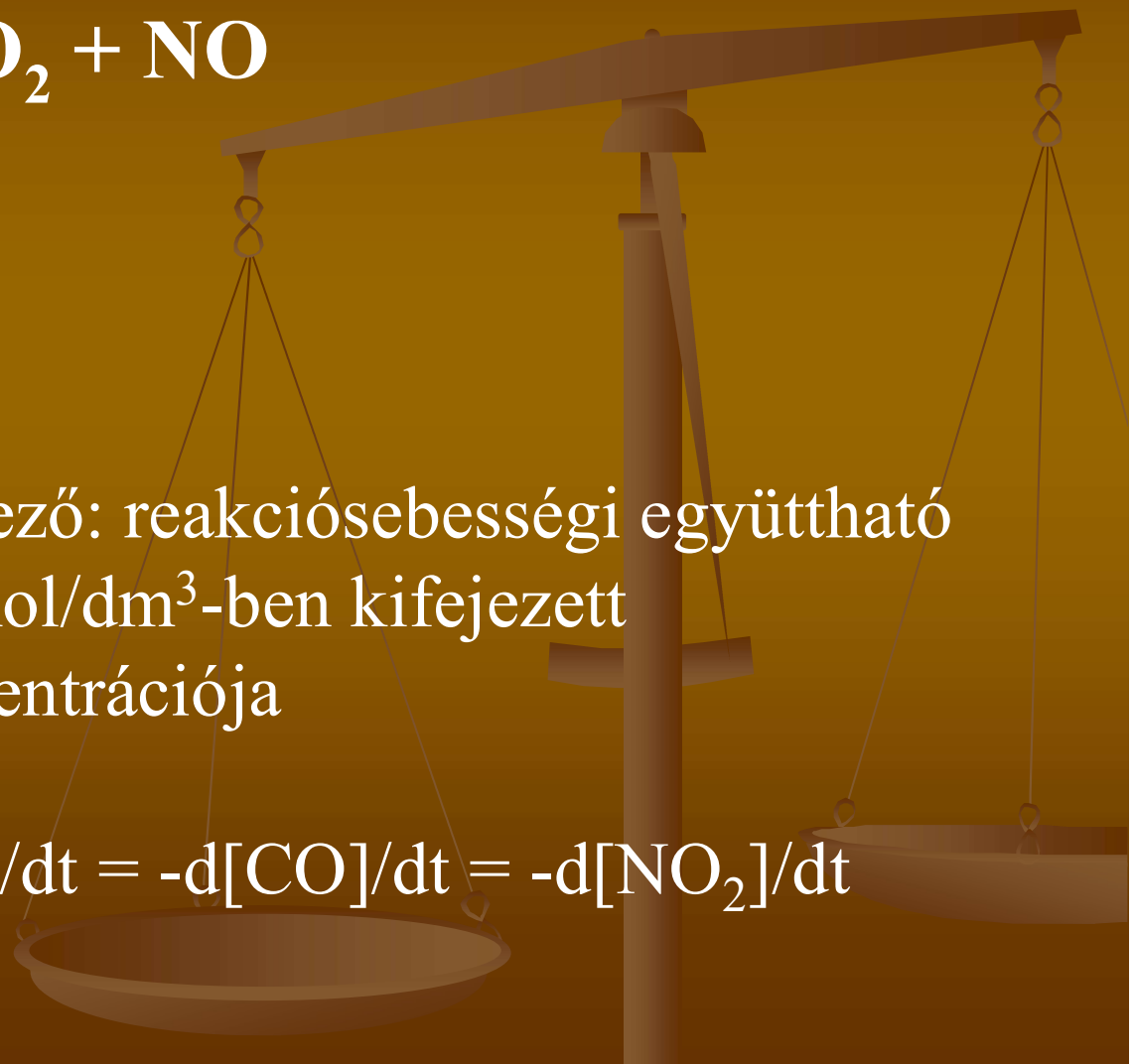
$$v = k[\text{CO}][\text{NO}_2]$$

$v$  reakciósebesség

$k$  arányossági tényező: reakciósebességi együttható

[...] az adott anyag mol/dm<sup>3</sup>-ben kifejezett pillanatnyi koncentrációja

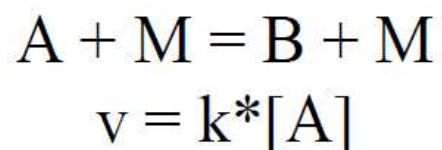
$$v = d[\text{CO}_2]/dt = d[\text{NO}]/dt = -d[\text{CO}]/dt = -d[\text{NO}_2]/dt$$



# Reakciókinetika

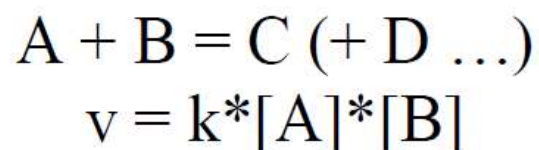
## Elemi reakciók molekularitása

### unimolekuláris reakció



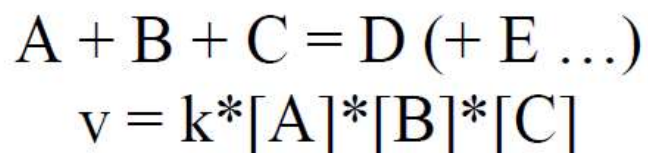
M – például az edény fala,  
indifferens molekula

### bimolekuláris reakció



legelterjedtebb  
2 részecske ütközése

### trimolekuláris reakció



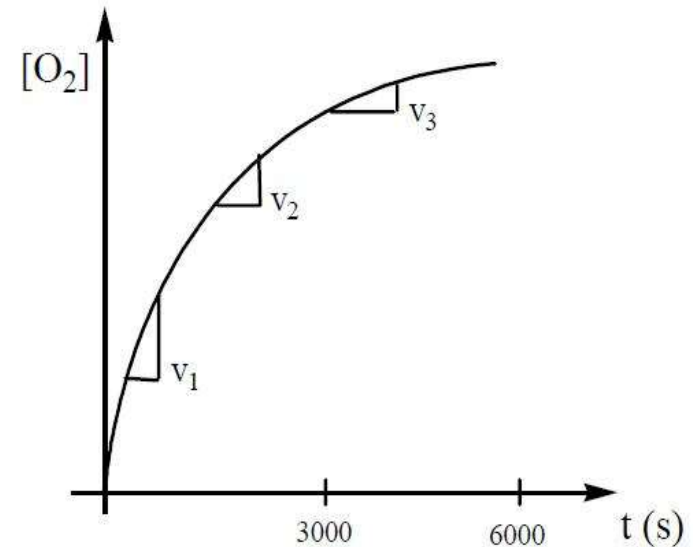
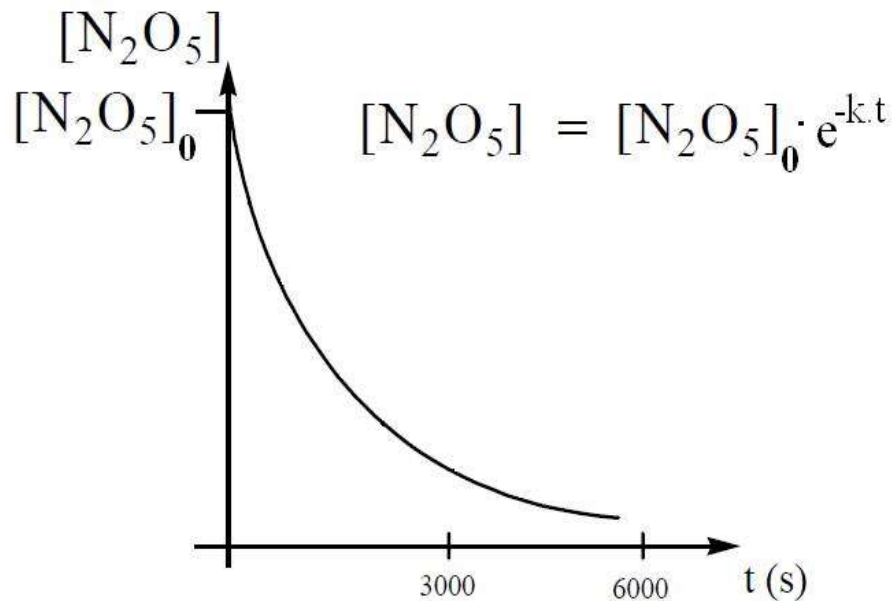
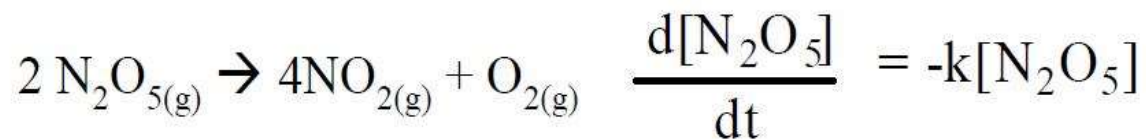
ritka, mert 3 részecske  
megfelelő ütközésének  
nagyon kicsi az esélye

---

# Reakciókinetika

## Reakciók rendősége

### elsőrendű

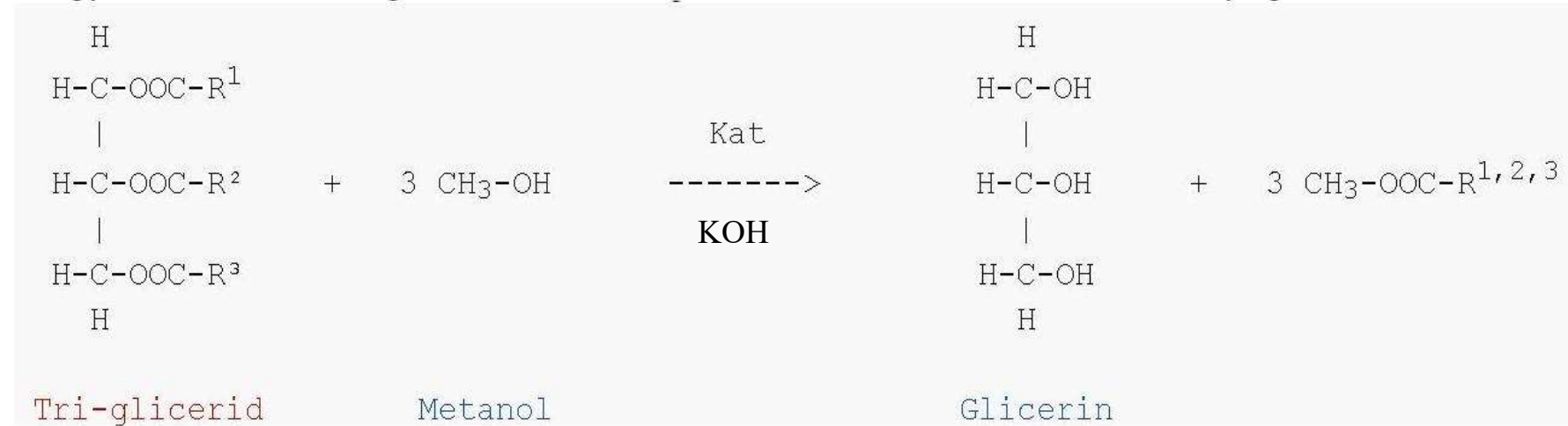


# Reakciókinetika

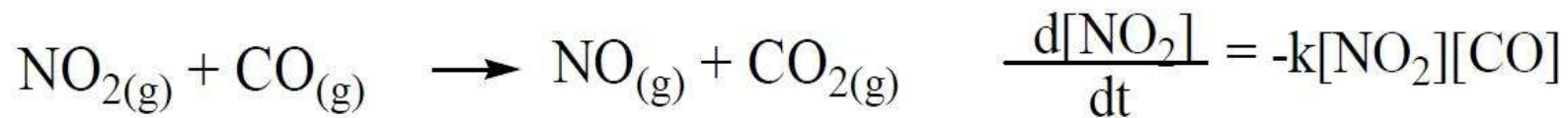
## Reakciók rendűsége

### elsőrendű

Nagy metanol felesleg esetén a metanol koncentráció-változása elhanyagolható



### másodrendű



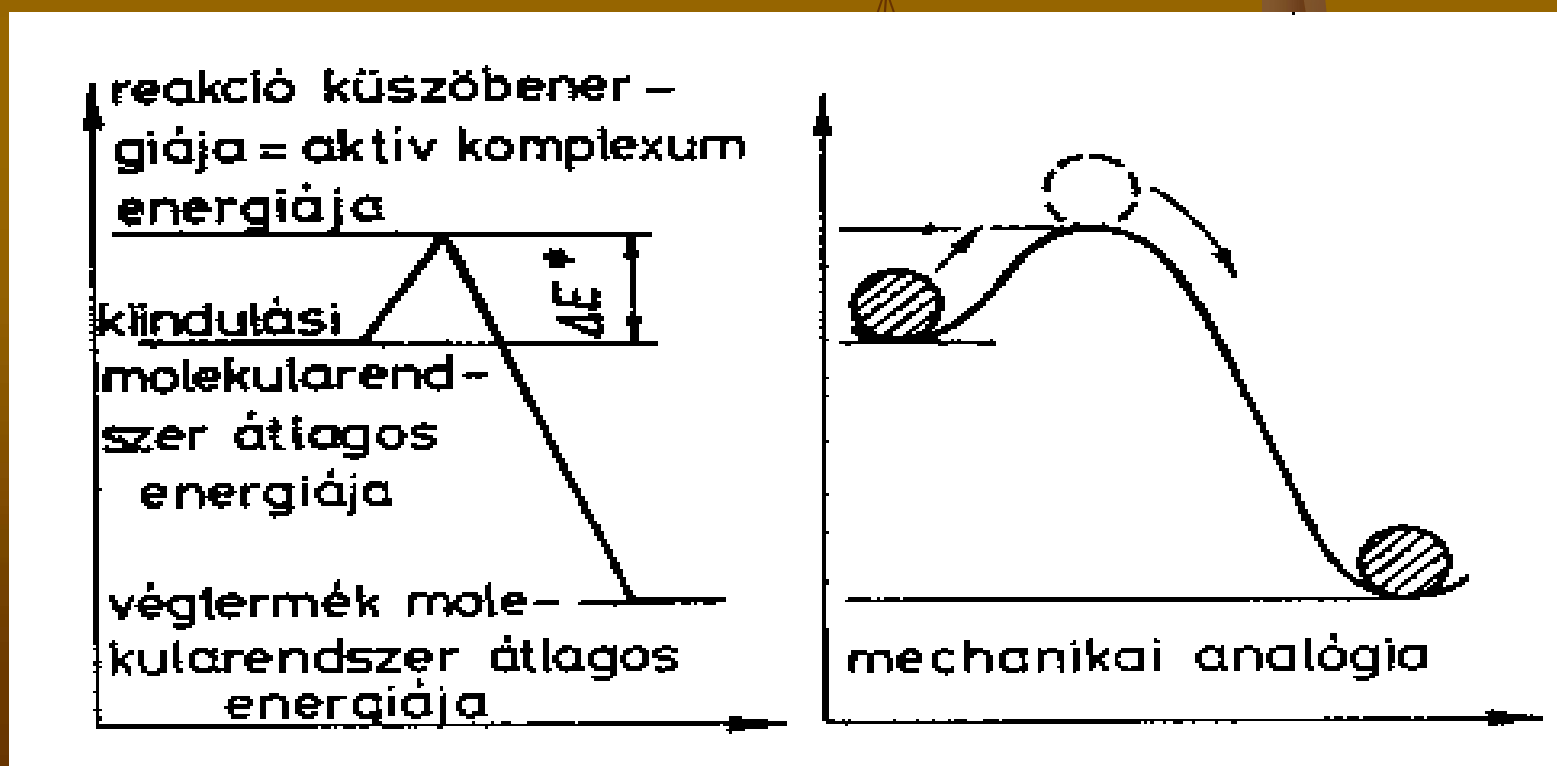
### harmadrendű



# A reakciósebesség hőmérsékletfüggése

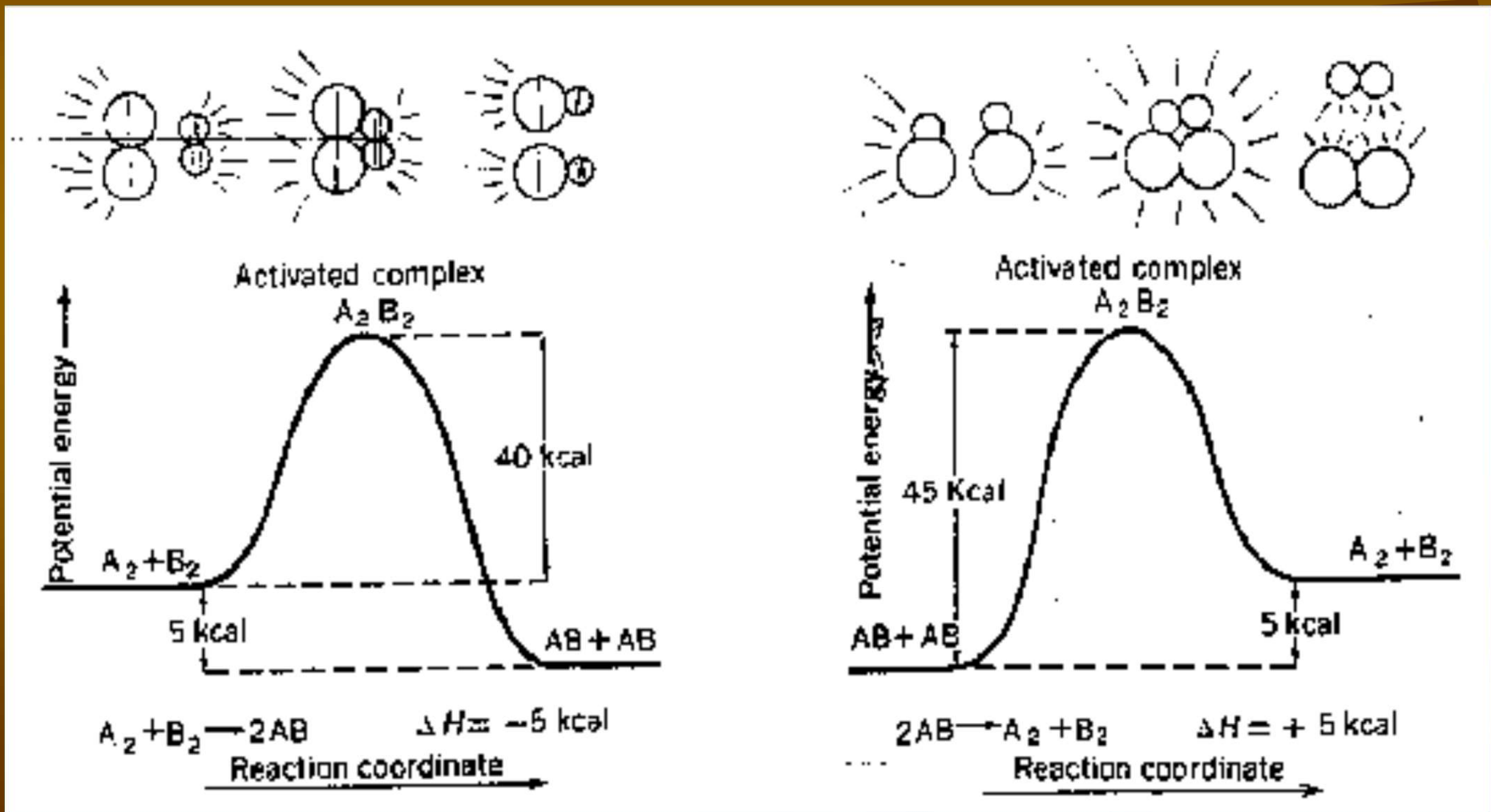
A reakciók létrejöttének szükséges feltétele a részecskék ütközése,  
De ez nem elegendő feltétel!

Akkor megy végbe a reakció, ha az ütköző atomok vagy molekulák rendelkeznek egy energiátöbblettel, az ún. **aktiválási energiával ( $E^*$ )**.



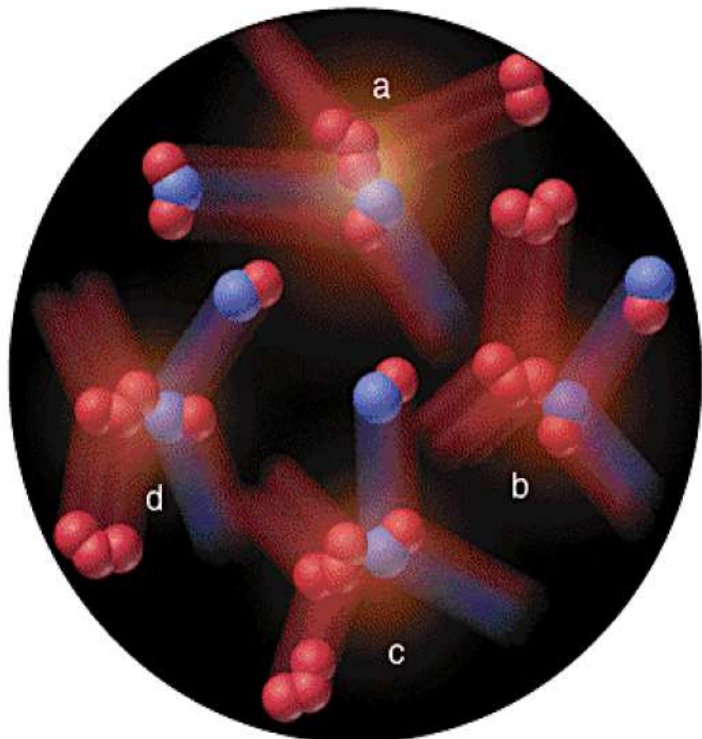
# Reakciókinetika

**Elemi reakció:** egy ütközés következtében végbemenő átalakulás kellő sebességgel, megfelelő irányból!!





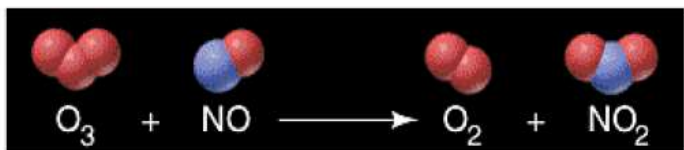
# Reakciókinetika



$$v = k \cdot [A] \cdot [B] = d[C]/dt = -d[A]/dt = -d[B]/dt$$

$v$  – reakciósebesség

$k$  – reakciósebességi állandó



$$\text{Arrhenius összefüggés: } k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

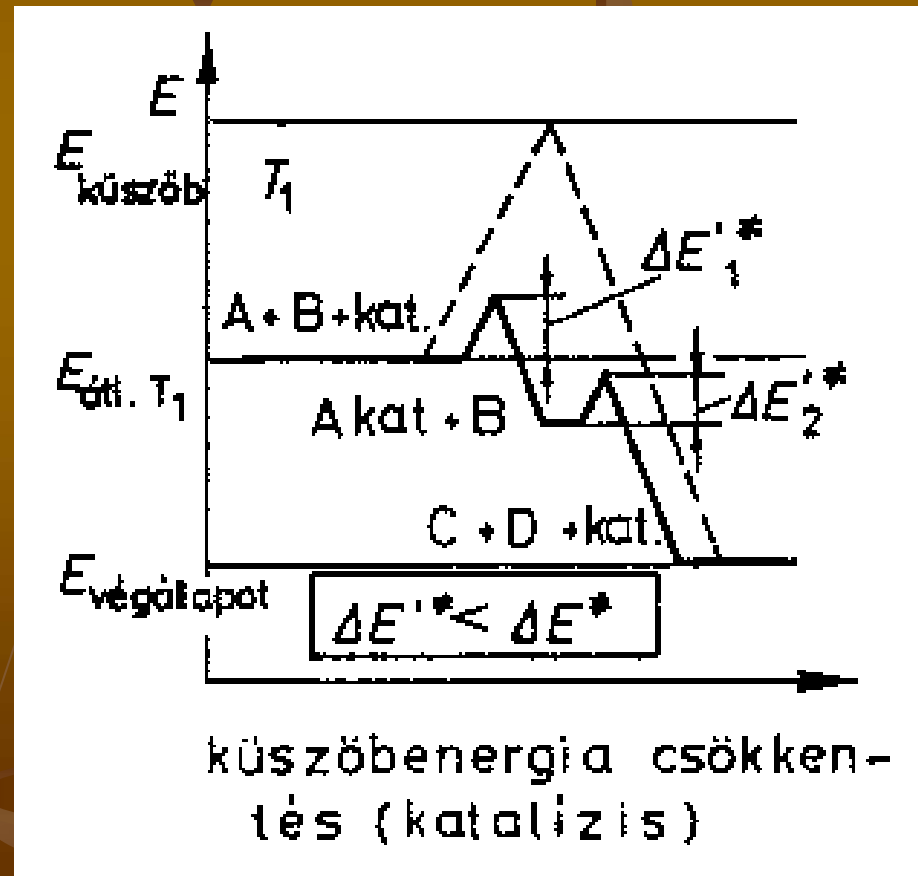
$A$  – akciókonstans (a jól sikerült ütközés „térbeli” valószínűsége)

$E_a$  – aktiválási energia (mennyi energiát kell hozni egy jól sikerült ütközéshez)

$R$  – egyetemes gázállandó,  $T$  – hőmérséklet (kelvinben!)

# Katalízis

**Katalízis:** katalizátorok segítségével az aktiválási energia kisebb egységekre bontható. A katalizátor olyan anyag, amely vagy a reakció sebességét változtatja meg, vagy a termodinamikailag lehetséges de kinetikailag gátolt reakciót lehetővé teszi.





# Katalizátorok fajtái

Aszerint, hogy a katalizátor és a reaktánsok azonos vagy különböző fázisban vannak, megkülönböztetünk

- **homogén** katalitikus (azonos fázis) reakciók
  - Észterek hidrolízise sav vagy lúg katalizátorral. Biodízel átészterezés lúg katalizátorral. Az élő rendszerekben például homogén katalitikus folyamatok játszódnak le, enzimek, mint biokatalizátorok segítségével.
- **heterogén** katalitikus (különböző fázis) reakciók
  - Kipuffogógáz tisztítás. Az ipari méretű szintéziseknél, mivel a reakció után a katalizátor egyszerűen kinyerhető a rendszerből.  
(Pl.: növényolaj hidrogénezése Ni katalizátorral)

**Autokatalitikus reakció:** olyan reakciótermék keletkezik, amely az eredeti reakcióra katalizátorként hat.

**Kémiai oxigénigény (KOI)** a vízben lévő oxidálható szerves anyagok mennyiségéről nyújt kvantitatív adatot. A KOI-t az 1 dm<sup>3</sup> térfogatú vízminta által redukált oxidálószerrel egyenértékű **oxigén** tömegeként adják meg (dimenziója **mg/dm<sup>3</sup>**). Oxidálószer kálium-permanganát, vagy kálium-dikromát.

A kálium-permanganát oldat pontos koncentrációját oxidálható anyag – oxálsav titrálásával lehet meghatározni.



A folyamat közttermékeként egy +3-as oxidációs állapotú mangánt tartalmazó instabilis komplex, a **[Mn(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>** képződik.

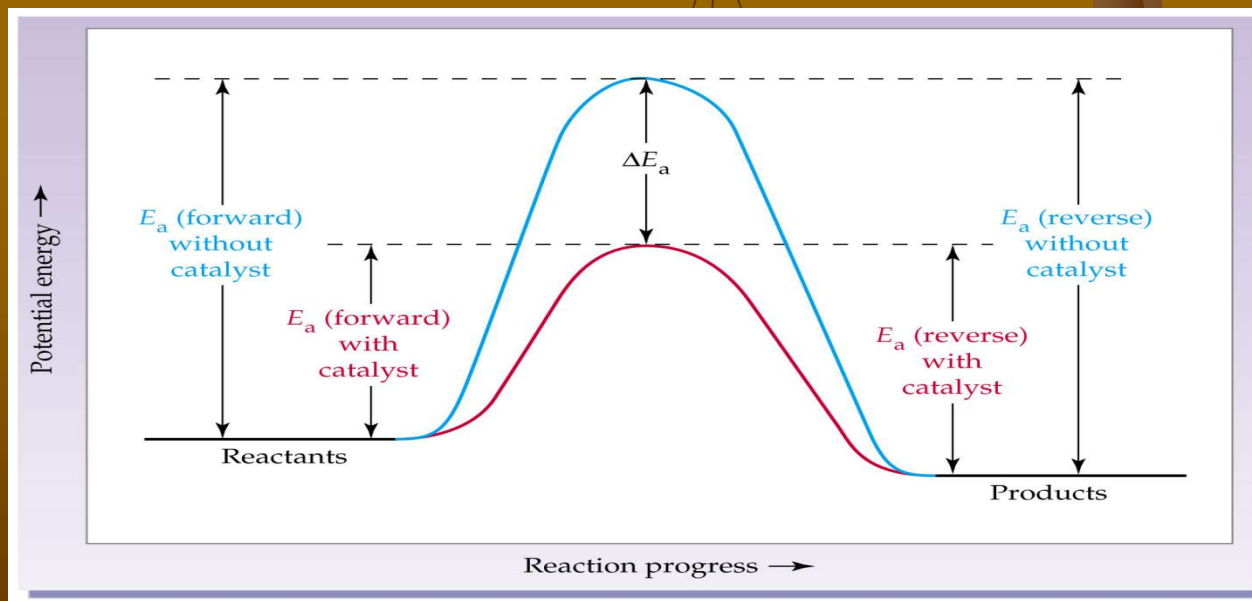
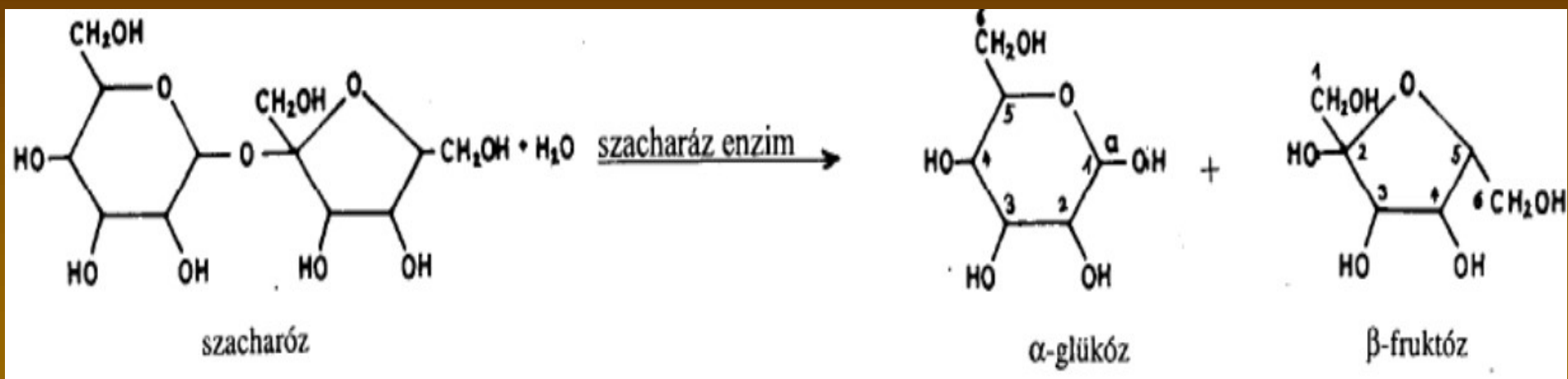


A folyamathoz szükséges **Mn<sup>2+</sup>** ion, ami a főreakció terméke.

# Homogén katalízis

Biológiai katalizátorok – enzimek

A szacharóz hidrolízisének aktiválási energiája 107 kJ/mol



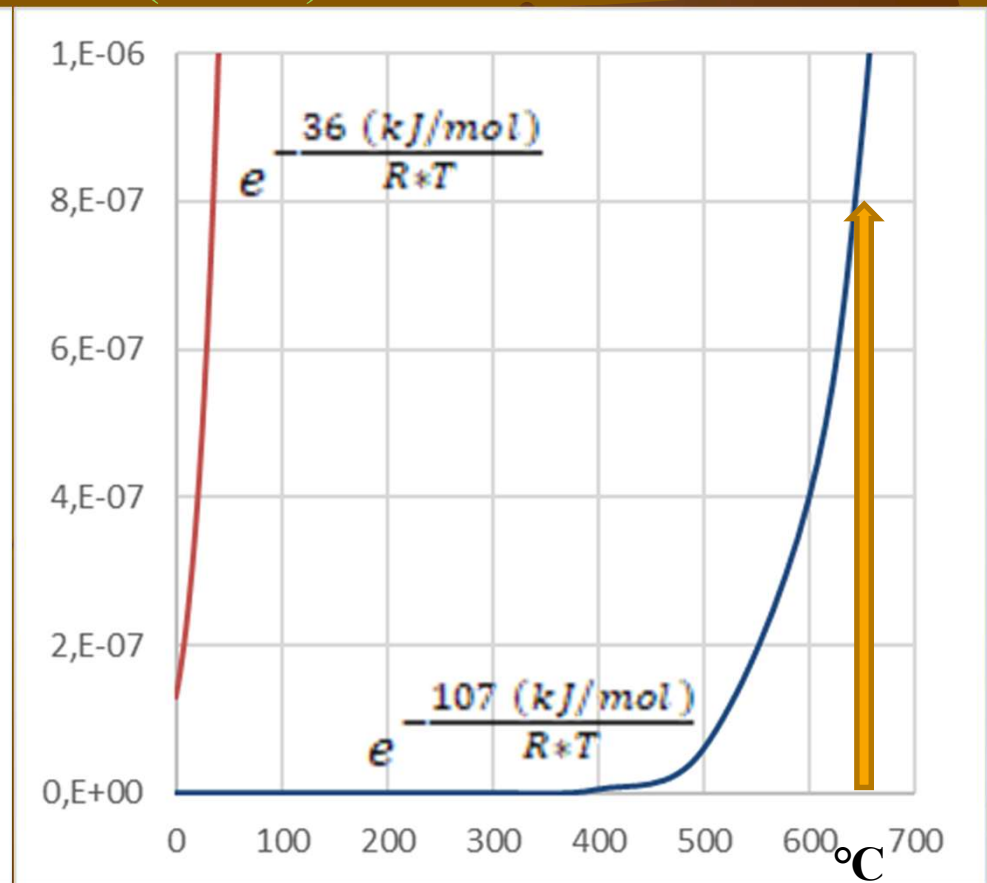
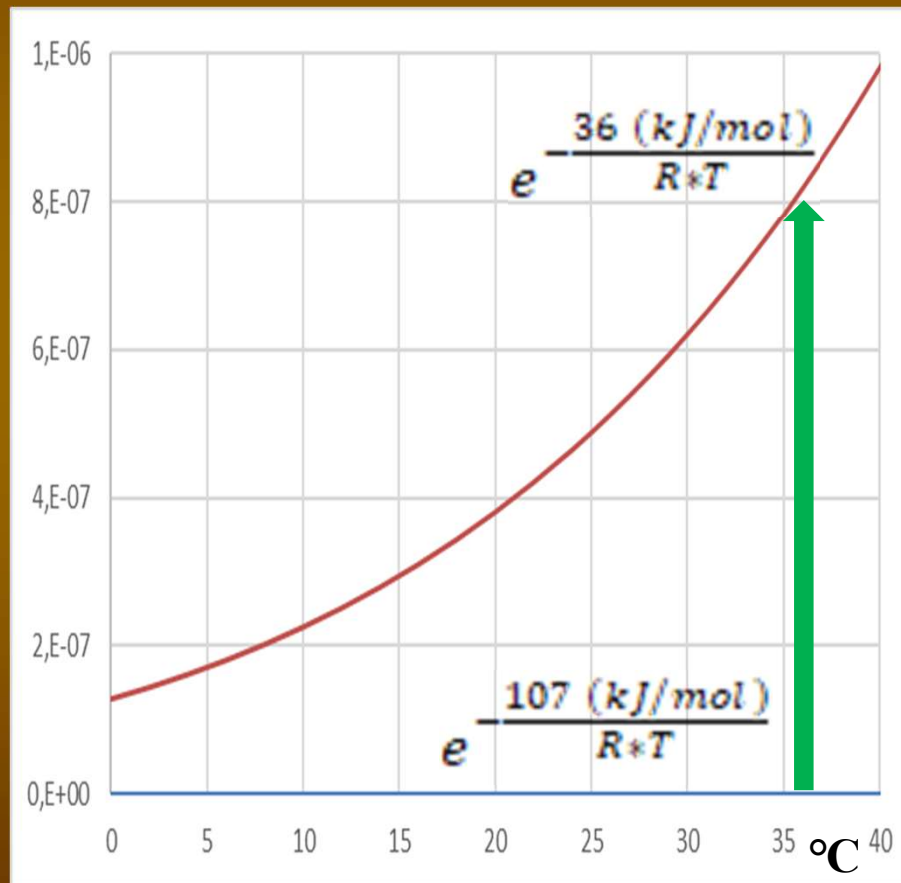
A szacharáz enzim az aktiválási energiát 36 kJ/mol-ra csökkenti

## Homogén katalízis Biológiai katalizátorok – enzimek

A szacharóz hidrolízisének aktiválási energiája 107 kJ/mol

A szacharáz enzim ezt 36 kJ/mol-ra csökkenti

Ez  $10^{12}$ -szeres sebességnövekedést eredményez az emberi test hőmérsékletén (36 °C).



Katalizátor nélkül 650 °C-on lenne a sebesség ugyanaz mint 36 °C -on

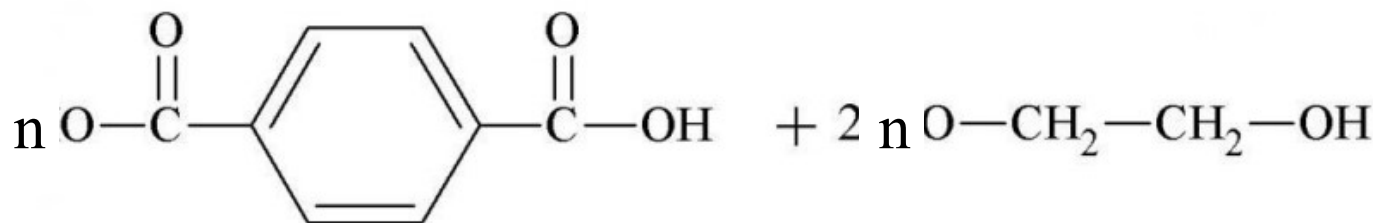
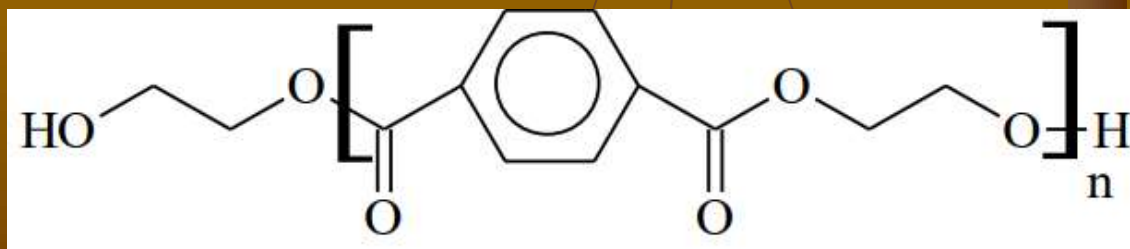
## Homogén katalízis

A **szacharóz hidrolízisét** iparilag savkatalízissel végzik – invert cukor.

Az észterkötések vizes közegben termodinamikailag nem stabilak, hiszen alkohol és sav reakciójával erős vízelvonás mellett képződnek. Mégis igen sok természetes és mesterséges észtert ismerünk, amely normál körülmények között nem reagál vízzel (nem hidrolizál).

KOH katalízist alkalmazunk a **biodízel** gyártás során a zsírsav-glicerineszterek átészterezésére zsírsav-metilészterekké (4. dia↑)  
Savkatalízissel monomerjeikre bonthatók a poliészterek:

**PET**



Katalizátor

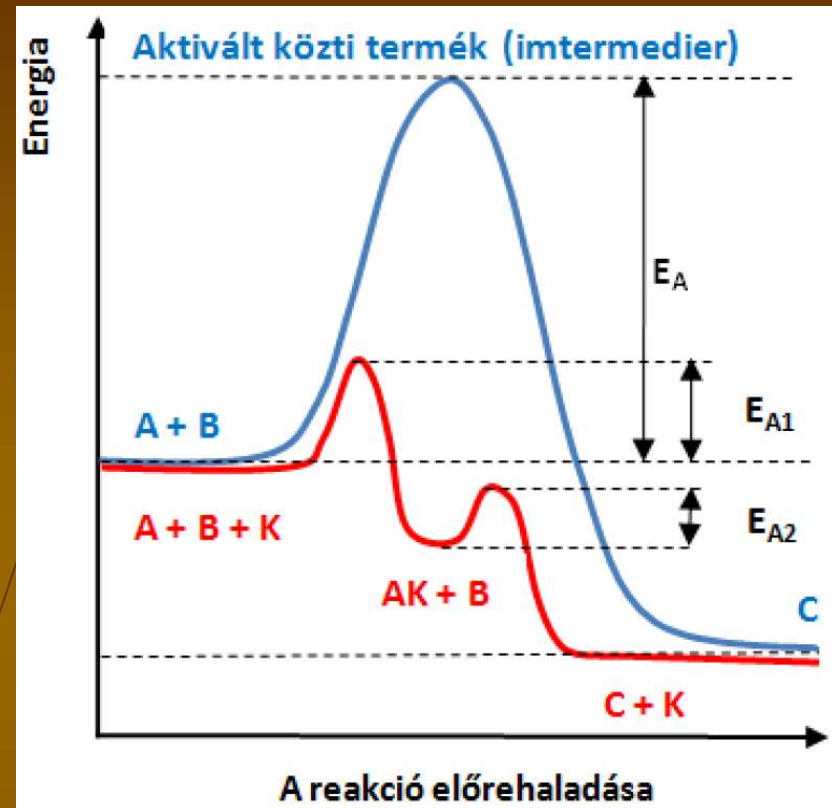
kénsav

# Heterogén katalízis



$$E_A > E_{A1}$$

$$E_A > E_{A2}$$



Fischer–Tropsch-eljárás  $\text{CO} + 2 \cdot \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{szénhidrogén}$

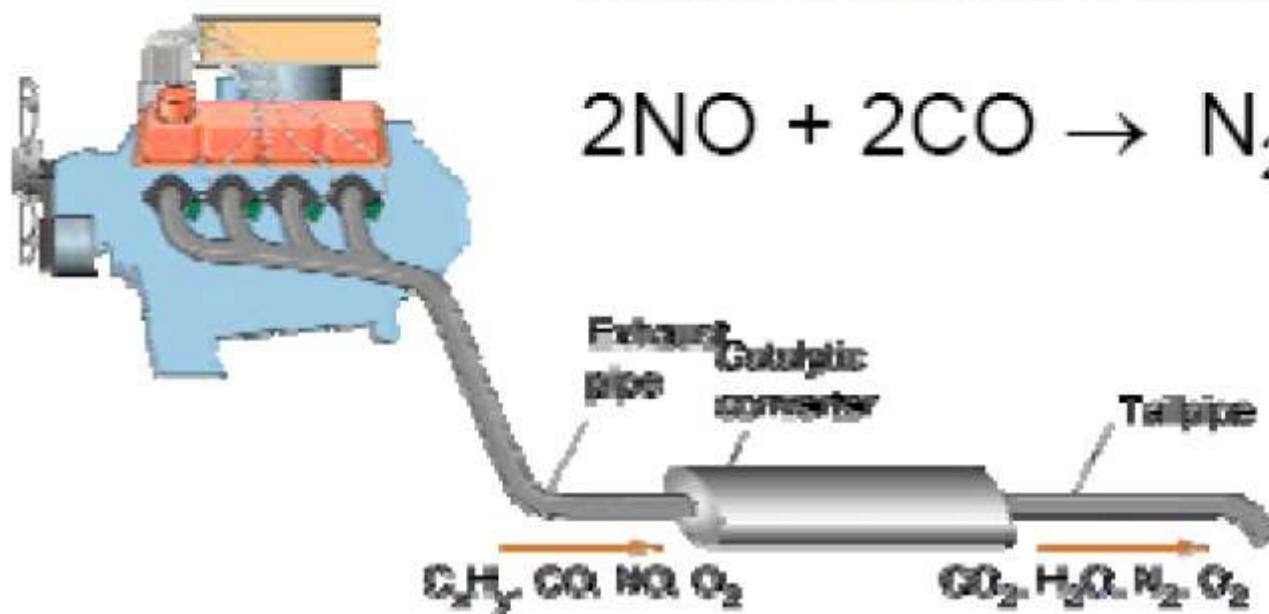
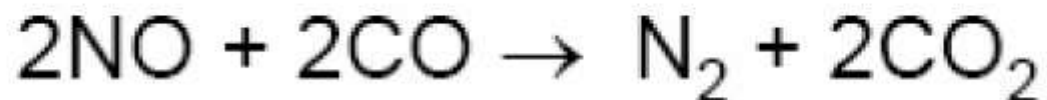
Katalizátor: **Ni – főleg metán**  
**Co, Fe – hosszabb szénlánc - üzemanyag**



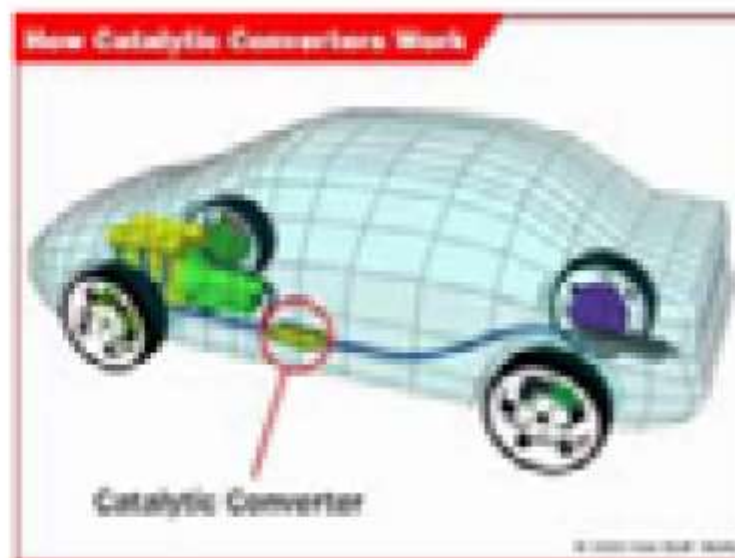
# Catalysis in Automobile Catalytic Converter

*Metals:* Pt, Pd and Rh

*Main Overall Reaction:*

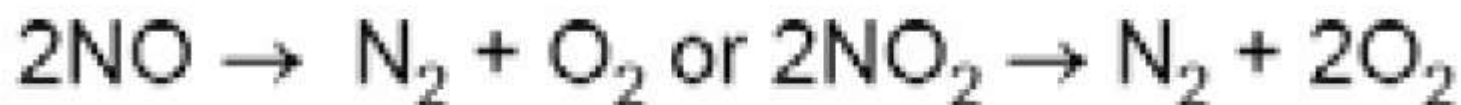


## Reduction & Oxidation Catalytic Converter Reactions

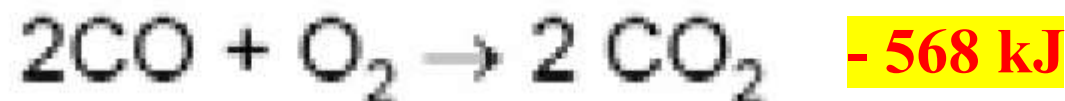


400-800 °C-fok

**-181 kJ** Reduction Catalysis on Pt/Rh: **- 68 kJ**



Oxidation Catalysis on Pt/Pd:



**Exoterm folyamatok!**

# Pictures of Catalytic Converter

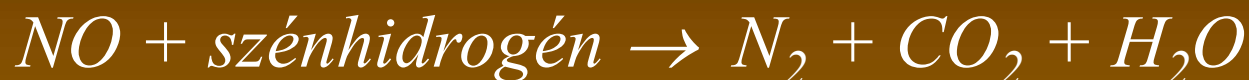


- A** Reduction catalyst
- B** Oxidation catalyst
- C** Honeycomb



Ceramic Honeycomb  
Catalyst Structure

**a., NO redukció (Rh):**



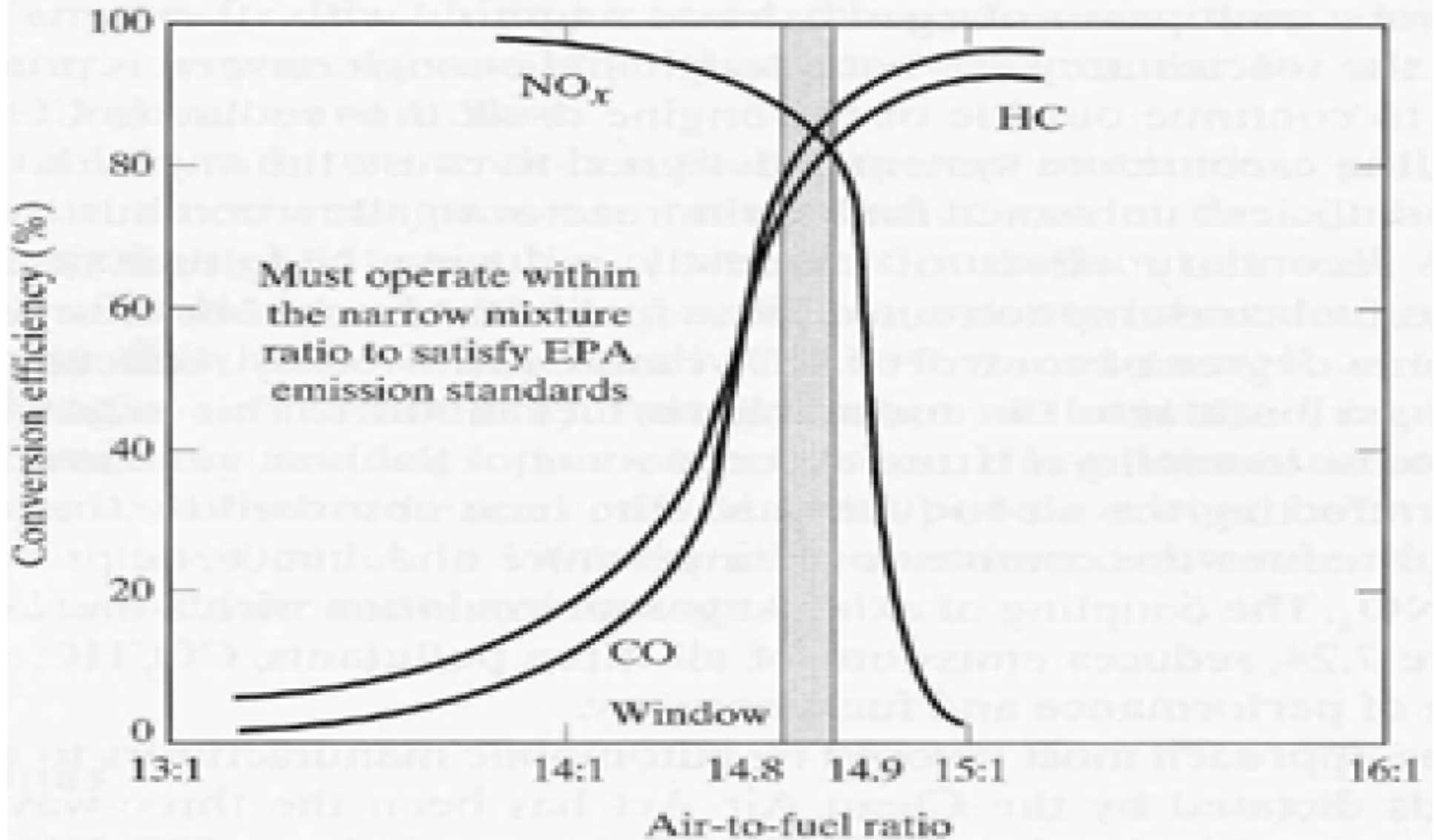
**b., oxidáció (Pt és Pd):**



**kisebb valószínűséggel lejátszódó reakciók:**



# A tisztítás hatékonysága – levegő:üzemanyag arány kg/kg

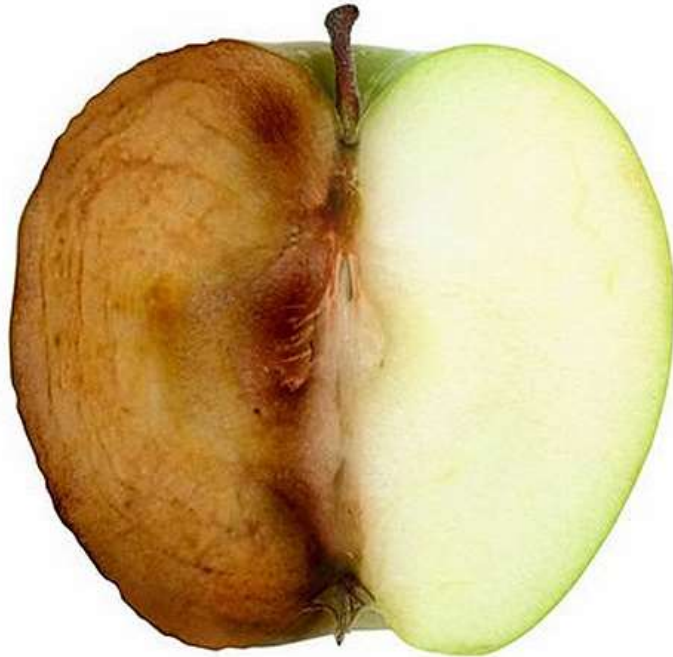


optimális arány – elektronikus motorvezérlés



## Nem mindig cél a reakció gyorsítása

- Pl.: oxidáció – fémek korróziója  
- fa korhadása  
- gyümölcsbőr barnulása



Vágás során a gyümölcs sejtjei sérülnek, és a levegő oxigénjével kapcsolatba lépve a tirozináz nevű enzim segíti a melanin nevű barna pigmentek kialakulását.  
A folyamat pH tartománya 5-7.  
Ecet, citromlé gátolja a folyamatot.

A reakció lassítását, a katalizátor aktivitását csökkentő anyagok az

**INHIBITOROK**



# INHIBITOROK

Az **inhibitorok** tehát a katalizátorok aktivitásának csökkentését célzó, kis mennyiségben alkalmazott anyagok.

Erős kölcsönhatásba lépnek a katalizátorral, blokkolják annak aktív helyeit.

Az inhibitor ún. **katalizátor méregg**é is válhat, ha a katalizátorral azonos mennyiségben van jelen, és olyan erős kölcsönhatásba lép vele, hogy egyáltalán nem marad aktív katalizátor a reakcióelegyben. A katalizátorméregyek irreverzibilisen adszorbeálódnak a katalizátor felületén.

Jellemző katalizátor méreg a **KÉN**. Nehézfém katalizátor aktív helyein inaktív szulfid keletkezik.

A kipuffogógáz tisztítás Pt katalizátorát mérgezi az **ÓLOM**, ezért tilos katalizátoros autókban ólmozott benzint használni.