

Reakciókinetika

Reakciósebesség



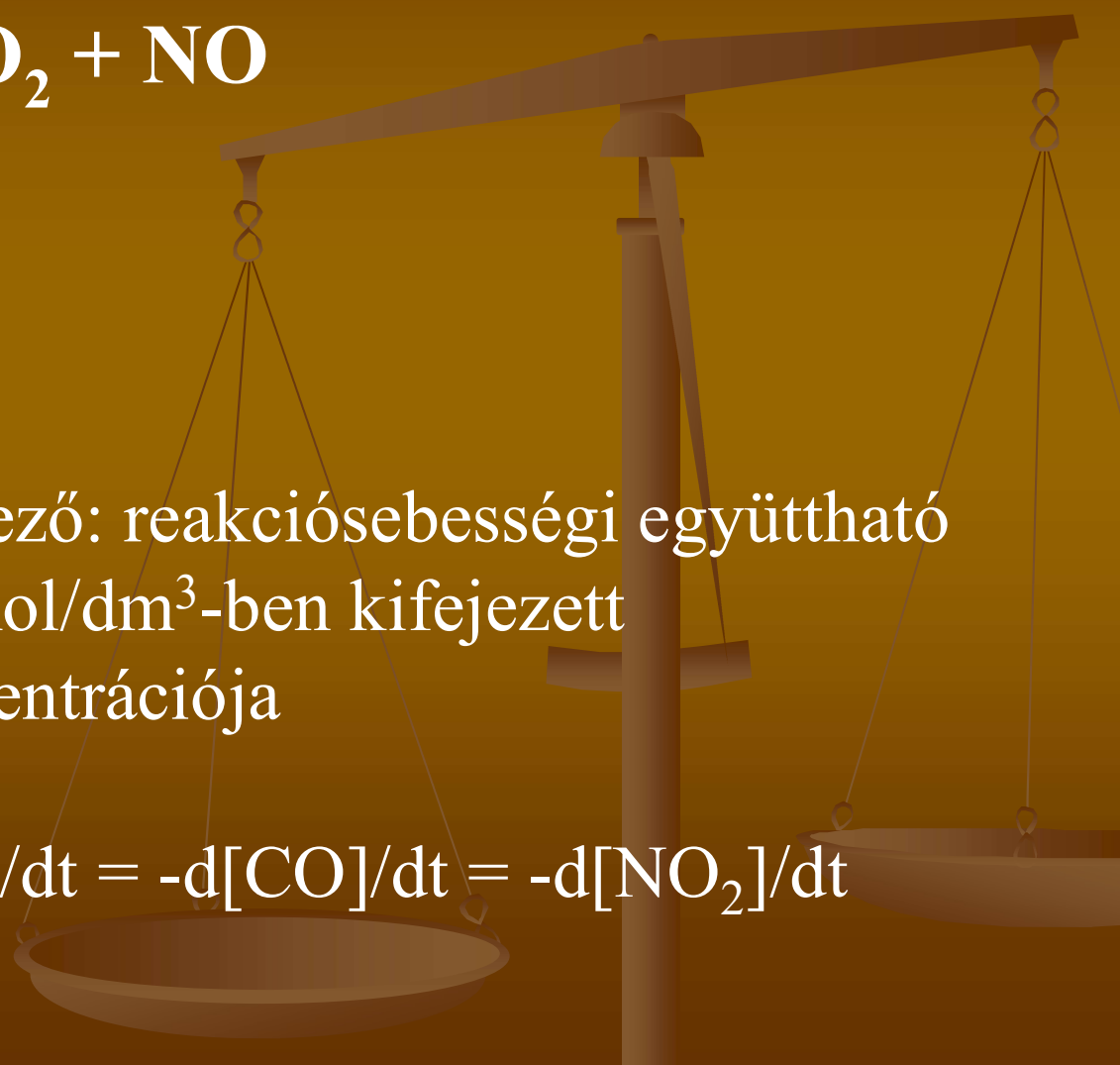
$$v = k[\text{CO}][\text{NO}_2]$$

v reakciósebesség

k arányossági tényező: reakciósebességi együttható

[...] az adott anyag mol/dm³-ben kifejezett
pillanatnyi koncentrációja

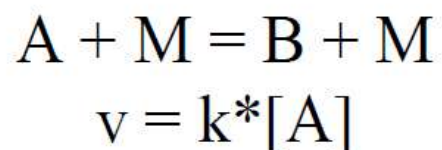
$$v = d[\text{CO}_2]/dt = d[\text{NO}]/dt = -d[\text{CO}]/dt = -d[\text{NO}_2]/dt$$



Reakciókinetika

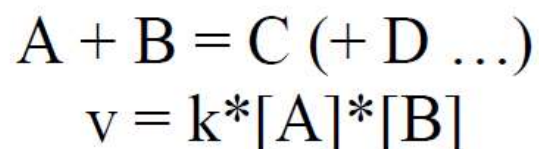
Elemi reakciók molekularitása

unimolekuláris reakció



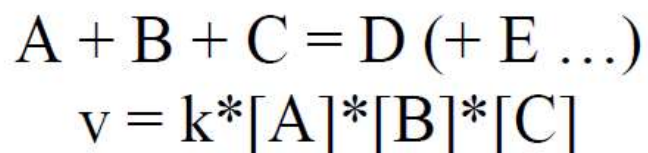
M – például az edény fala,
indifferens molekula

bimolekuláris reakció



legelterjedtebb
2 részecske ütközése

trimolekuláris reakció

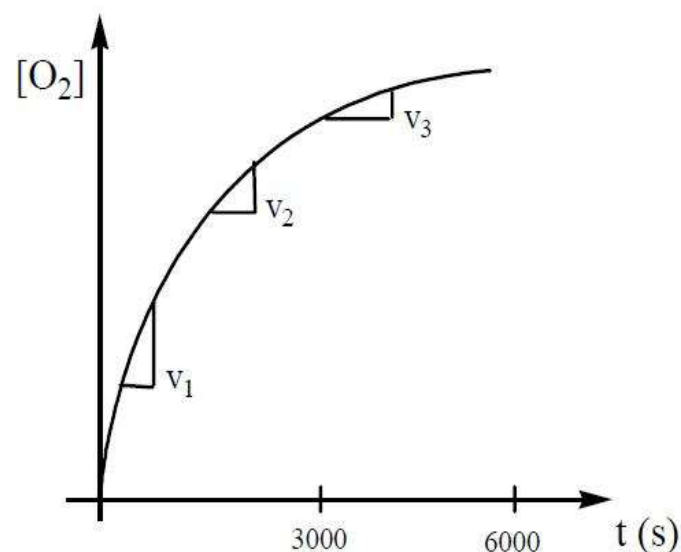
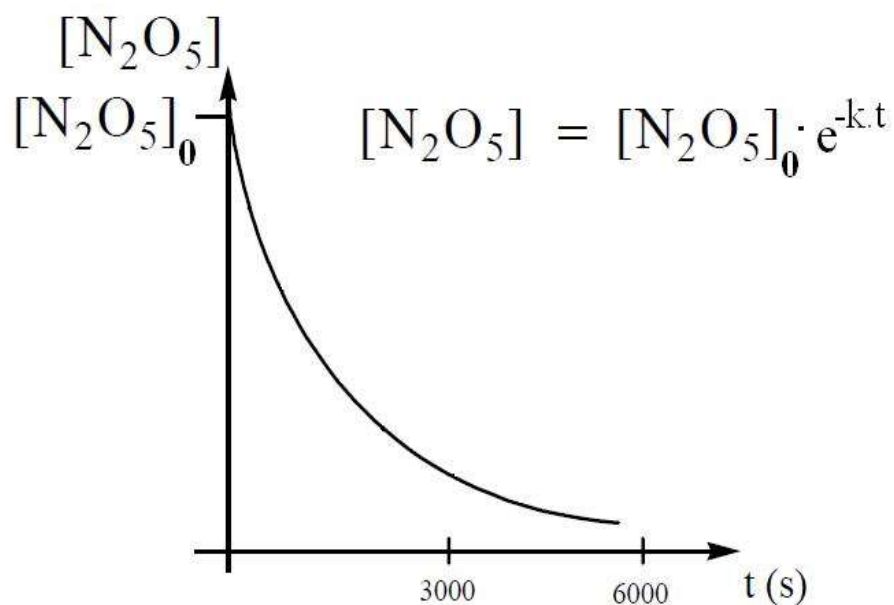
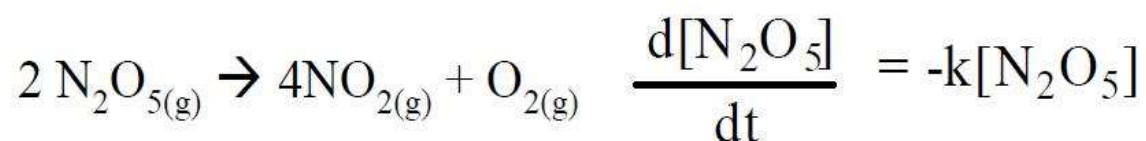


ritka, mert 3 részecske
megfelelő ütközésének
nagyon kicsi az esélye

Reakciókinetika

Reakciók rendűsége

elsőrendű

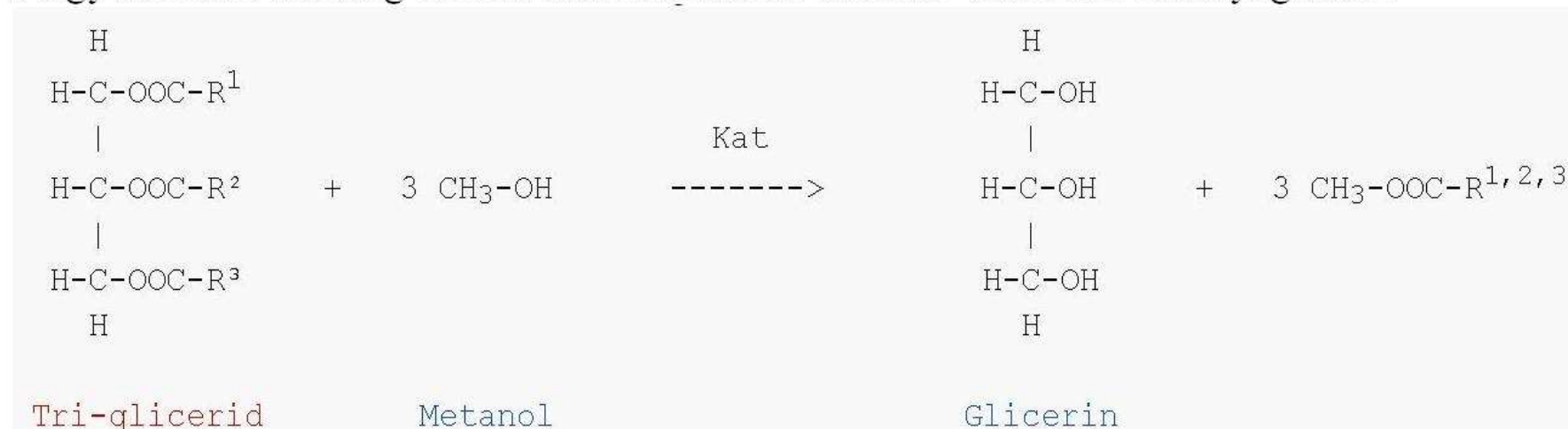


Reakciókinetika

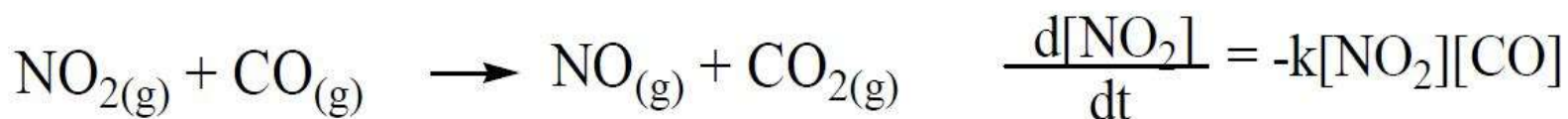
Reakciók rendűsége

elsőrendű

Nagy metanol felesleg esetén a metanol koncentráció-változása elhanyagolható



másodrendű



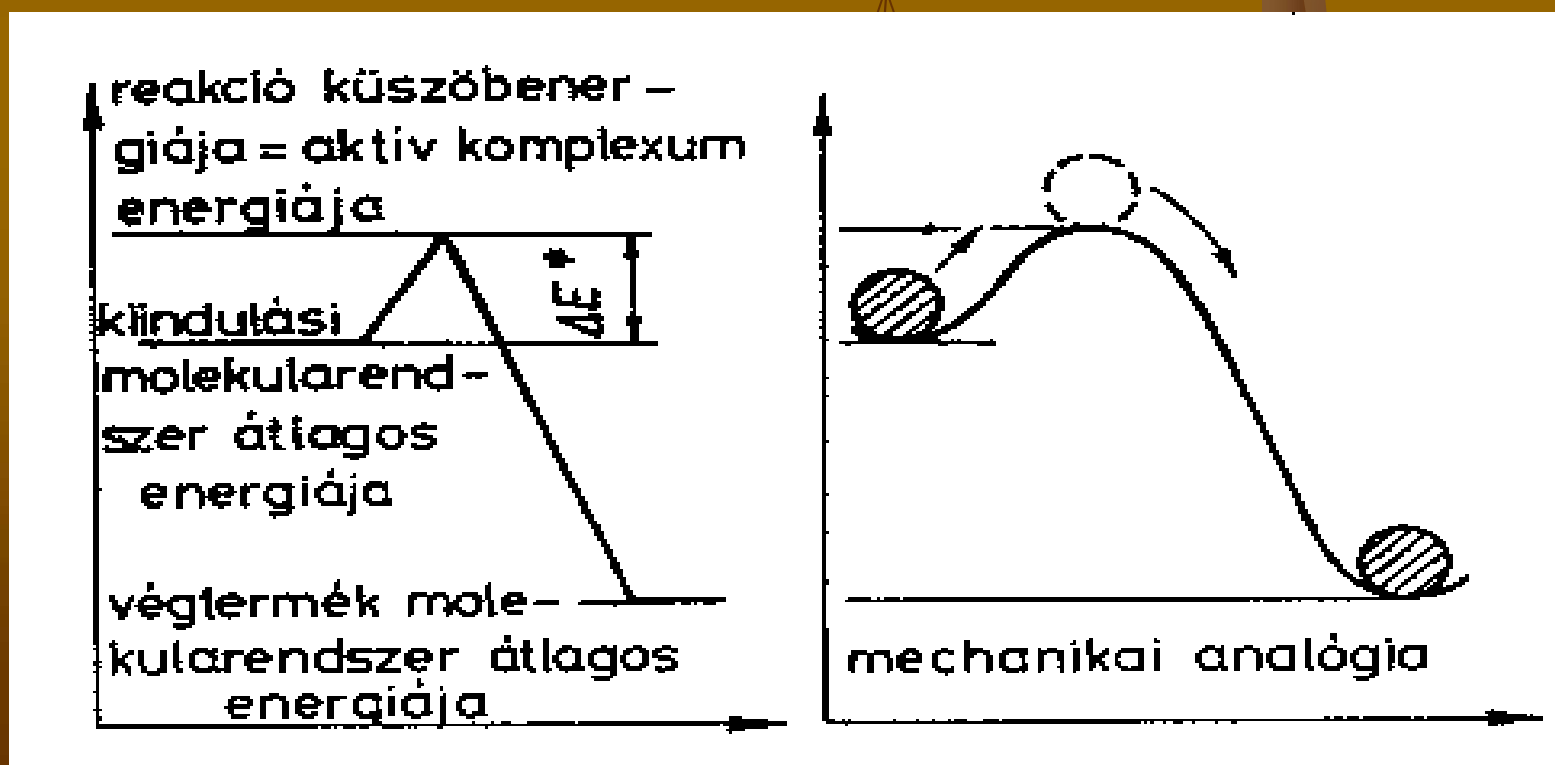
harmadrendű



A reakciósebesség hőmérsékletfüggése

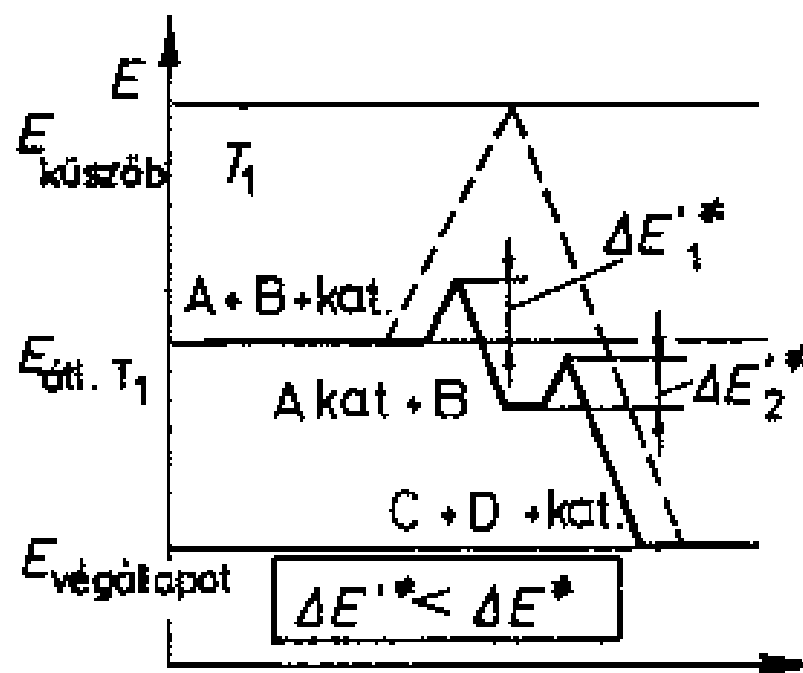
A reakciók létrejöttének szükséges feltétele a részecskék ütközése,
De ez nem elegendő feltétel!

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



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.



küszöbenergia csökken-
tés (katalízis)

Katalizátorok fajtái

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

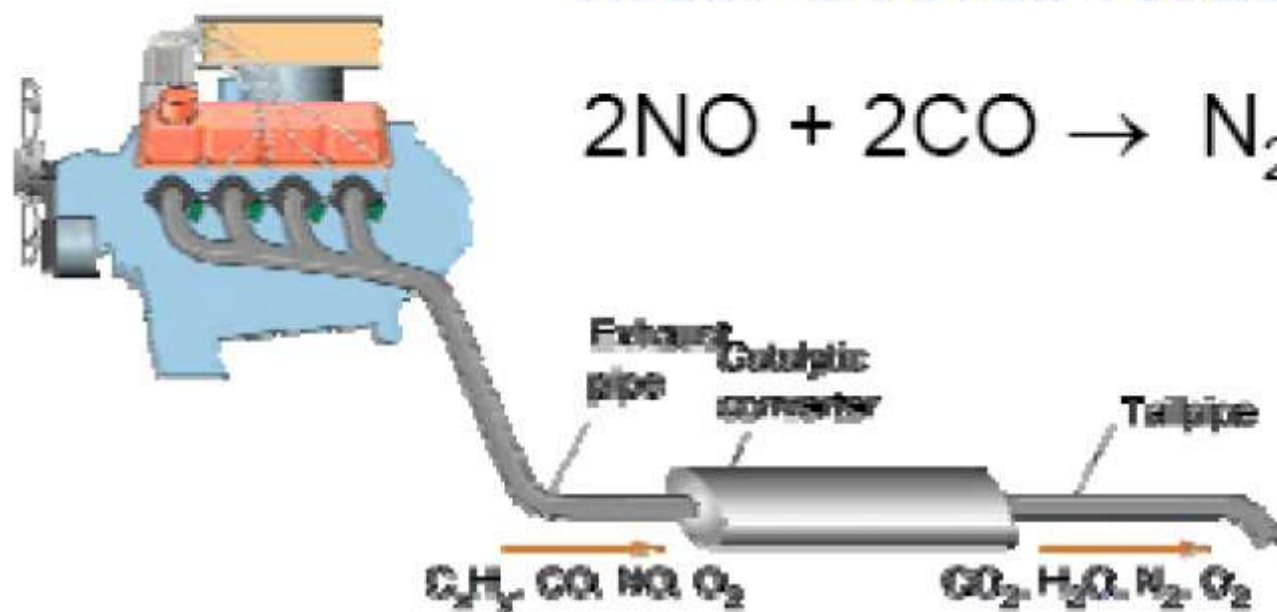
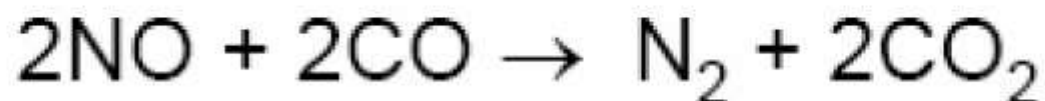
- **homogén** katalitikus (azonos fázis) reakciók
 - Az élő rendszerekben például homogén katalitikus folyamatok játszódnak le, szervezetünkben enzimek a katalizátorok
- **heterogén** katalitikus (különböző fázis) reakciók
 - az ipari méretű szintéziseknél, mivel a reakció után a katalizátor egyszerűen kinyerhető a rendszerből.

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

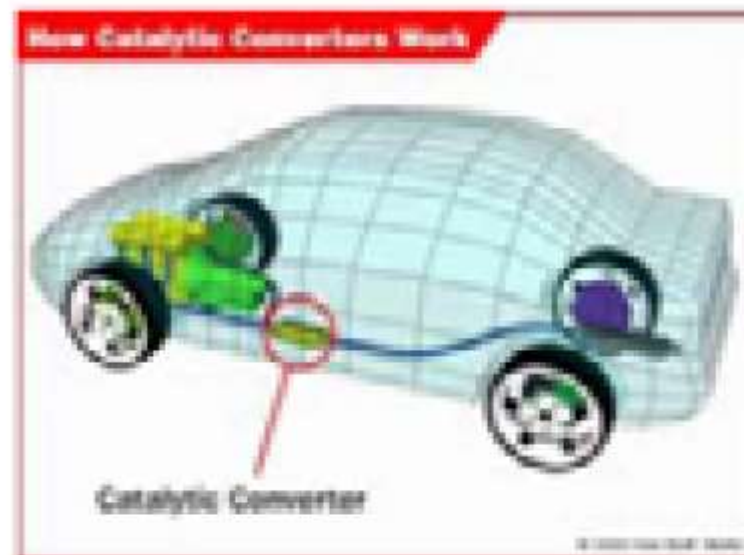
Catalysis in Automobile Catalytic Converter

Metals: Pt, Pd and Rh

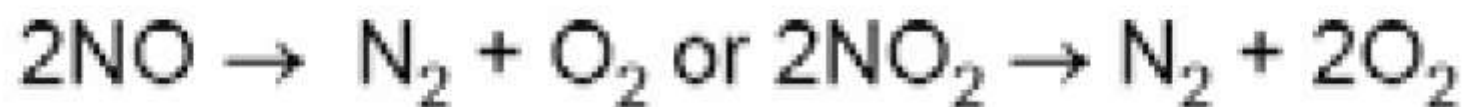
Main Overall Reaction:



Reduction & Oxidation Catalytic Converter Reactions



Reduction Catalysis on Pt/Rh:



Oxidation Catalysis on Pt/Pd:



Pictures of Catalytic Converter

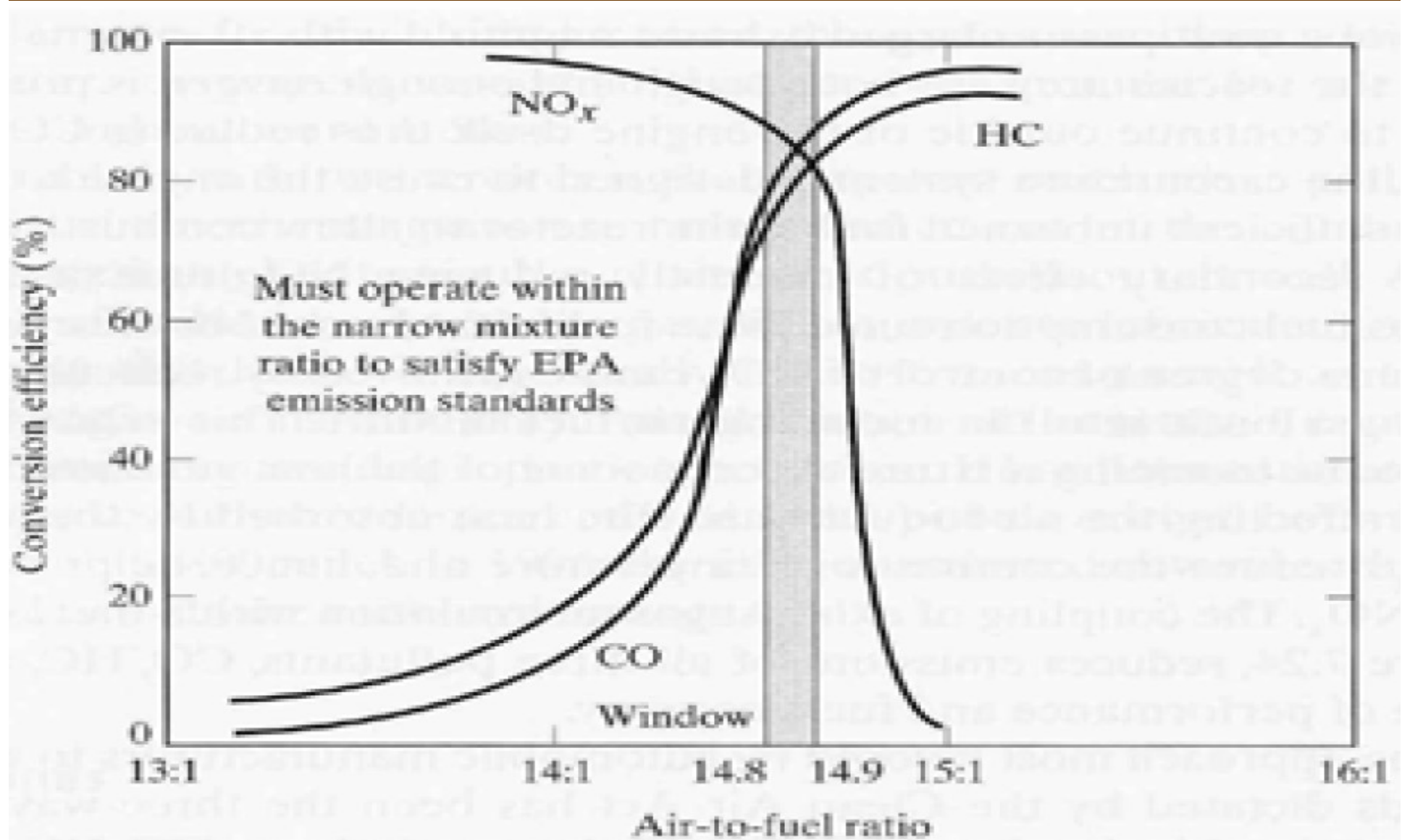


- A** Reduction catalyst
- B** Oxidation catalyst
- C** Honeycomb



Ceramic Honeycomb
Catalyst Structure

A tisztítás hatékonysága (%) – levegő:üzemanyag arány



optimális arány – elektronikus motorvezérlés

Kémiai egyensúlyok



$$v_1 = k_1 [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$$

$$v_2 = k_2 [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

Egyensúlyban: $v_1 = v_2$ azaz

$$k_1 [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = k_2 [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

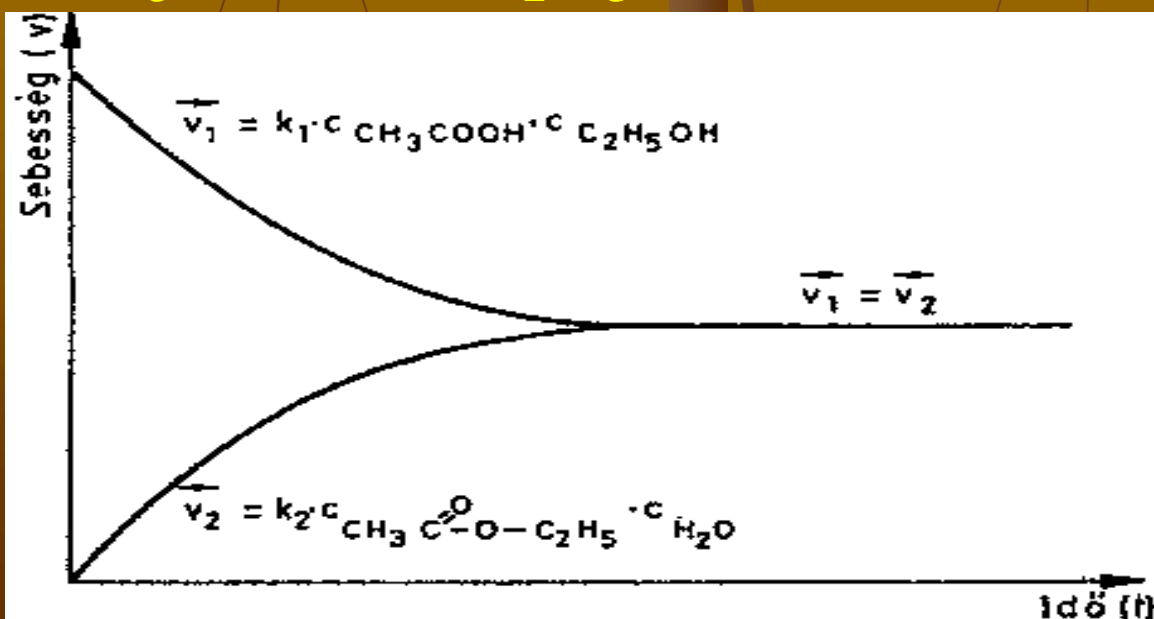
$$K = k_1 / k_2 = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

keletkező
kiindulási

K: egyensúlyi állandó

$K > 1$ több a keletkező anyag

[] mol/l koncentráció



Sav bázis egyensúlyok vizes oldatban

Disszociációs egyensúlyi állandó



ecetsav disszociációja

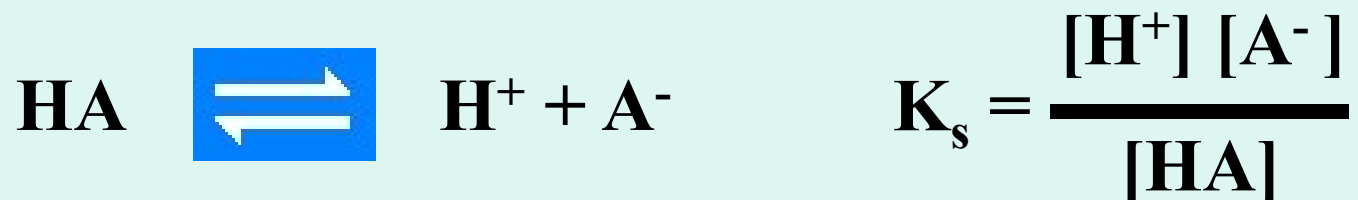
$$K_{\text{sav}} = \frac{[\text{H}^+] [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$



*Ammóniumhidroxid
disszociációja*

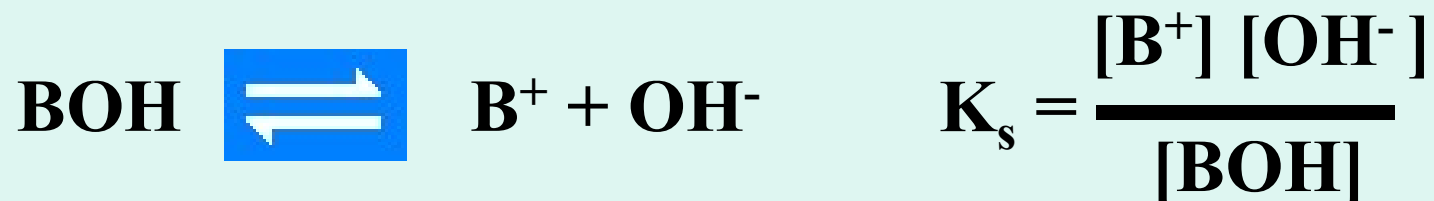
$$K_{\text{bázis}} = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Savak disszociációja vizes oldatban



Sav	K_s	pK_s	
Sósav	∞	] →	Erős savak
Kénsav	∞		
Salétromsav	∞		
Triklórecetsav	$3,0 \cdot 10^{-1}$	0,52	Gyenge savak
Ecetsav	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75	
Kénessav	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,79	
Szénsav	$4,4 \cdot 10^{-7}$	6,37	

Bázisok disszociációja vizes oldatban



Bázis

Nátrium-hidroxid

K_b

∞

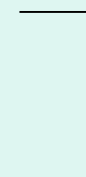
Lítium-hidroxid

∞

Kálium-hidroxid

∞

pK_b



Erős bázisok

Etilamin

$6,5 \cdot 10^{-4}$

3,19

Ammónia

$1,8 \cdot 10^{-5}$

4,74

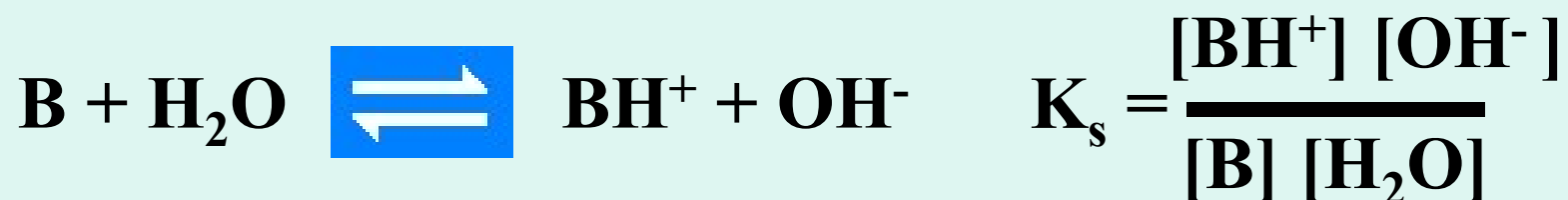
Piridin

$1,8 \cdot 10^{-9}$

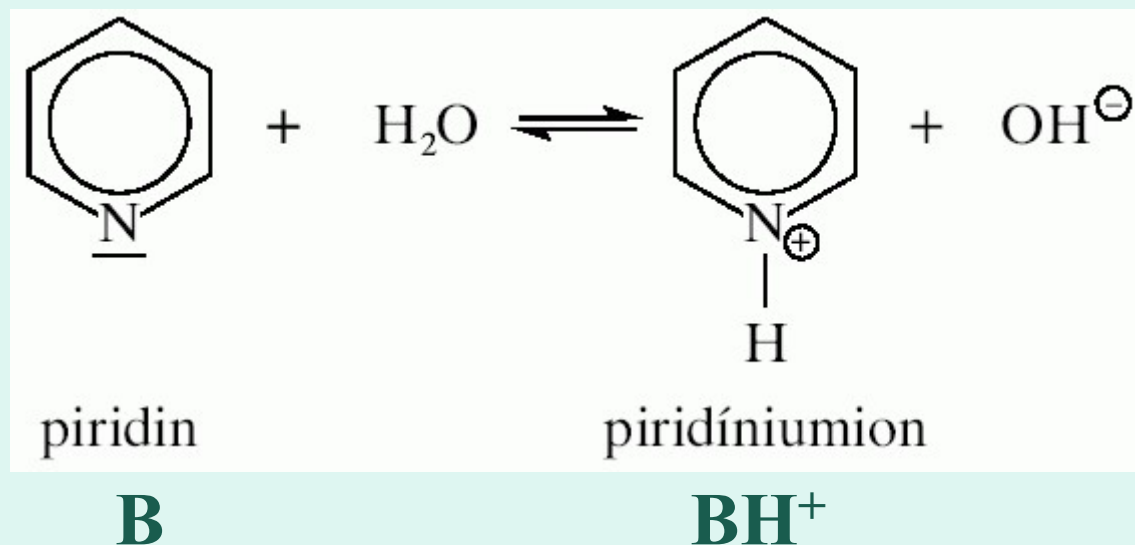
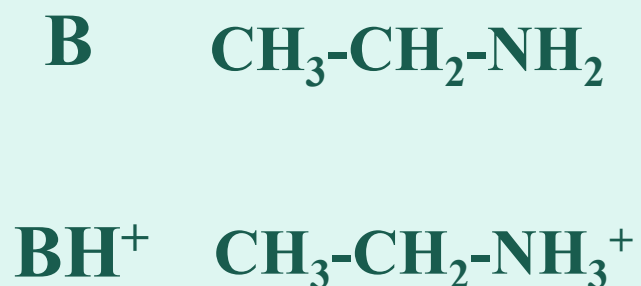
4,75

Gyenge bázisok

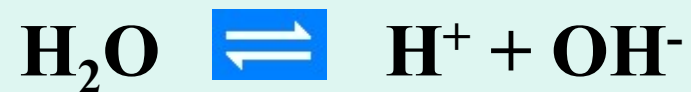
Gyenge bázisok disszociációja vizes oldatban



Bázis	K_b	pK_b	B	BH^+
Etilamin	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19	B	BH^+
Ammónia	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74	NH_3	NH_4^+
Piridin	$1,8 \cdot 10^{-9}$	4,75		



Víz disszociációja és a pH fogalma



$$K = \frac{[\text{H}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$[\text{H}_2\text{O}] = \text{konstans}$

*Mert az elbomlás mértéke
elhanyagolható*

$$1000\text{g} / 18(\text{g/mol}) = 55,6 \text{ mol}$$

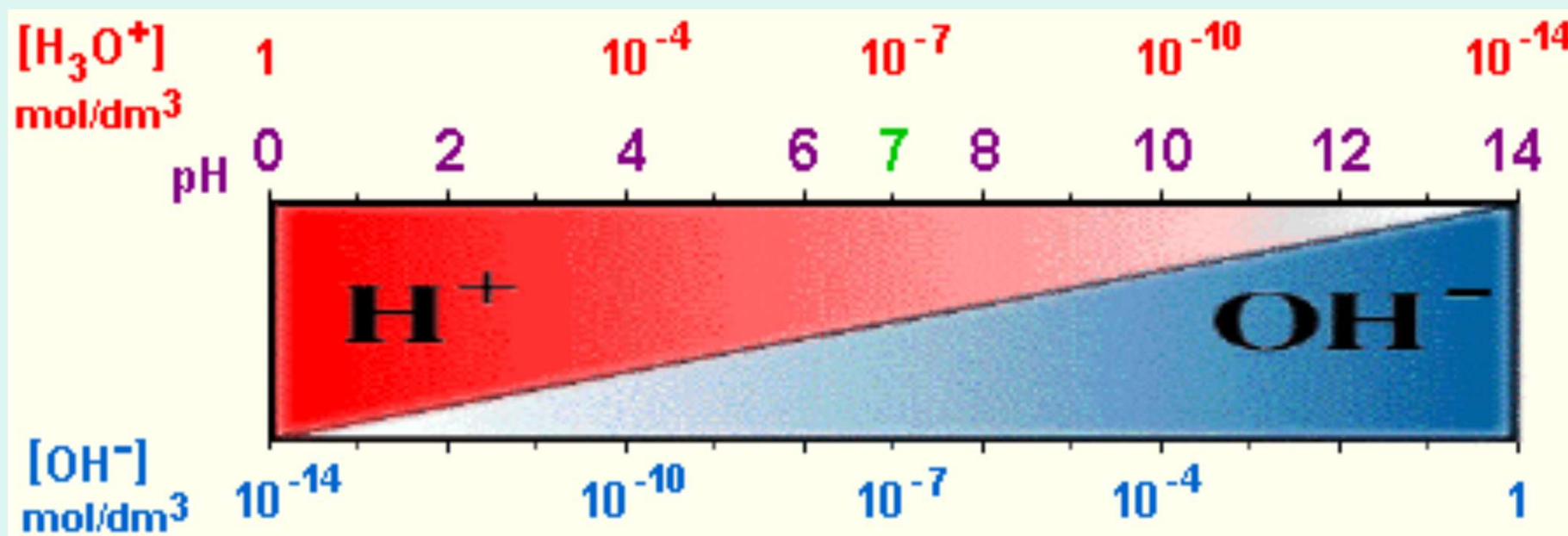
[] **mol/l** koncentráció

$$K_v = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \text{ és } \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$0 \leq \text{pH} < 7$ savas tartomány, savas jelleg a pH csökkenésével nő
 $\text{pH} = 7$ semleges oldat
 $7 < \text{pH} \leq 14$ lúgos tartomány, lúgos jelleg nő a pH növekedésével



$$\text{pK}_v = \text{pH} + \text{pOH} = 14,00$$

Erős savak és bázisok pH-ja disszociáció – 100%

$$[\text{H}^+] = [\text{sav}] \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg [\text{sav}]$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{bázis}] \quad [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / [\text{bázis}]$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 14 + \lg [\text{bázis}]$$

Gyenge savak pH-ja



$$K_s = \frac{[\text{H}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$x = [\text{H}^+] = [\text{A}^-] \ll [\text{HA}] \quad [\text{HA}]_{\text{egyens.}} \approx [\text{HA}]_{\text{kiind.}} = [\text{sav}]$$

$$K_s = \frac{[\text{H}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[x]^2}{[\text{sav}] - x}$$

$$x = [\text{H}^+] \approx \sqrt{K_s [\text{sav}]}$$

Pl.: ha $K_s = 1,8 \cdot 10^{-5}$ és $[\text{sav}] = 1$ $x = 0,004243$ $\text{pH} = 2,372$

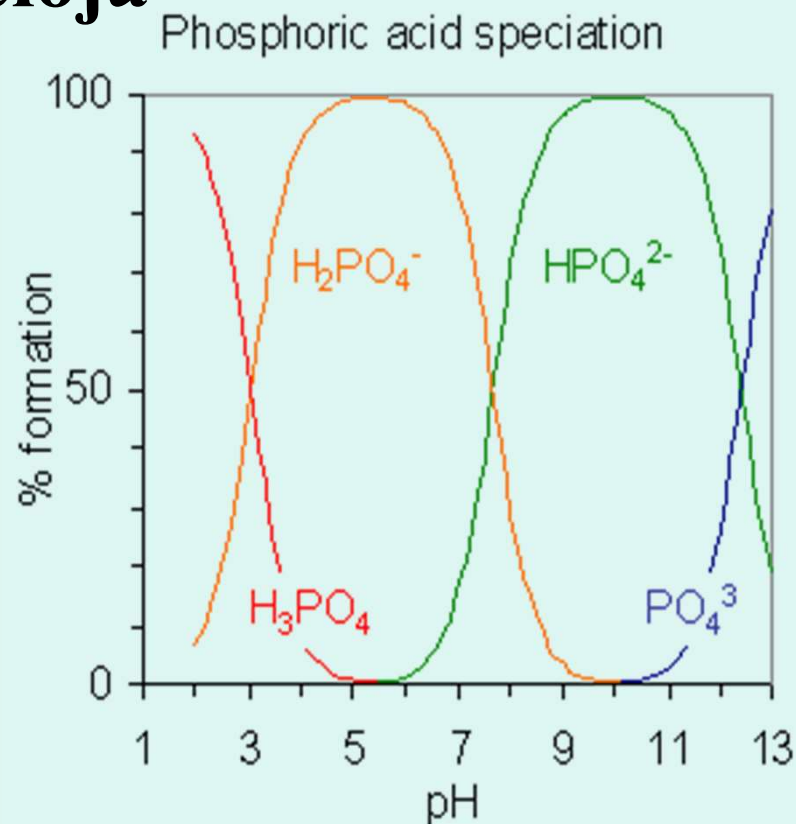
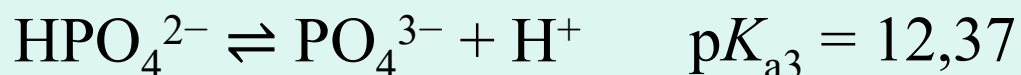
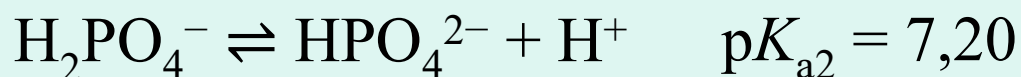
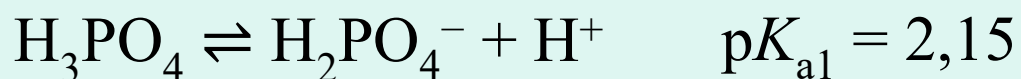
$$x^2 + K_s \cdot x - K_s \cdot [\text{sav}] = 0 \quad x = [\text{H}^+] = \frac{-K_s + \sqrt{K_s^2 + 4 \cdot K_s \cdot [\text{sav}]}}{2}$$

Pl.: ha $K_s = 1,8 \cdot 10^{-5}$ és $[\text{sav}] = 1$ $x = 0,004234$ $\text{pH} = 2,373$

Többértékű savak disszociációja

egyensúly

pK_a értéke



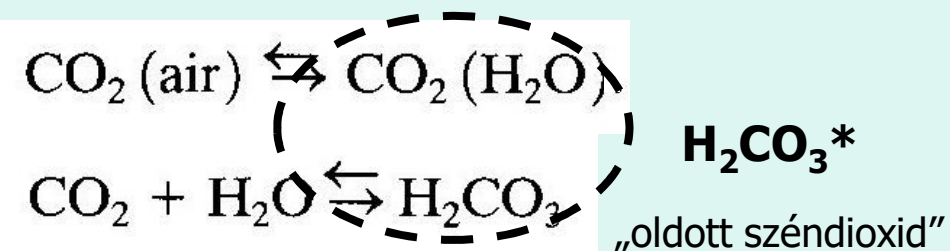
Ha az egyes pK -k között a különbség kb. négynél több, akkor minden egyes termék önálló savnak tekinthető.

A H_2PO_4^- sói kikristályosíthatók, ha az oldat pH-ját kb. 5,5-re állítjuk,
A HPO_4^{2-} sók mintegy 10-es pH-jú oldatból kristályosíthatók ki.

Többértékű savak disszociációja: szénssav

CO₂ oldódása vízben:

reakció a víz molekulával



szénssav disszociáció



disszociációs állandó 1.

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.41 \times 10^{-7} \text{ at } 25^\circ\text{C}$$

további disszociáció



disszociációs állandó 2.

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11} \text{ at } 25^\circ\text{C}$$

KHCO₃ faktorozás

NaHCO₃ szóda bikarbóna
Na₂CO₃ mosósóda (lúgos!)

Karbonát – hidrogénkarbonát egyensúly



Vízkő képződés

Változó keménység

Vízkő eltávolítás

Cseppkőképződés



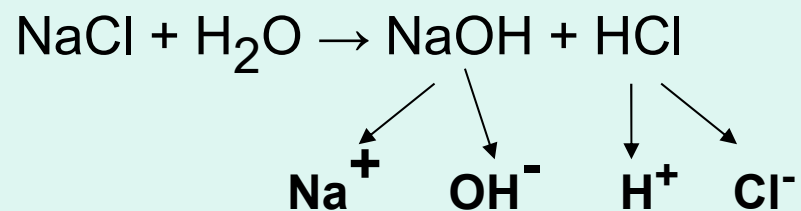
Vizes sóoldatok sav-bázis tulajdonságai

Disszociáció

A vizes sóoldatok pH értéke sokszor lényeges a korrózió szempontjából

Semleges oldatokat képező sók

Erős sav (pl. HCl) + erős bázis (pl. NaOH)



Erős sav és erős bázis teljesen disszociál

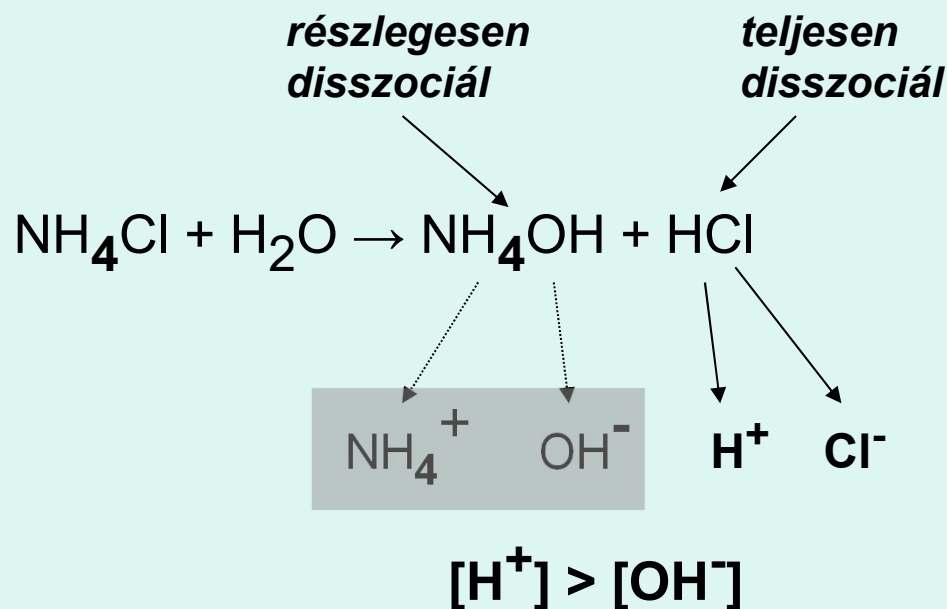
$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad \text{pH}=7 \text{ semleges}$$

Vizes sóoldatok sav-bázis tulajdonságai

Savas hidrolízis

Savas oldatokat képező sók

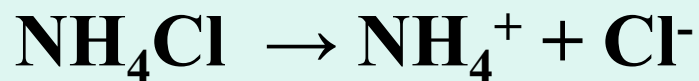
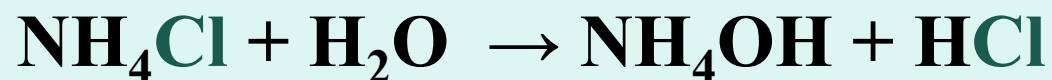
Erős sav (pl. HCl) + gyenge bázis (pl. NH_4OH) $\rightarrow$ ammónium-klorid



pH < 7 savas

Vizes sóoldatok sav-bázis tulajdonságai

Savas hidrolízis



$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_v}{K_b}$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad K_v = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

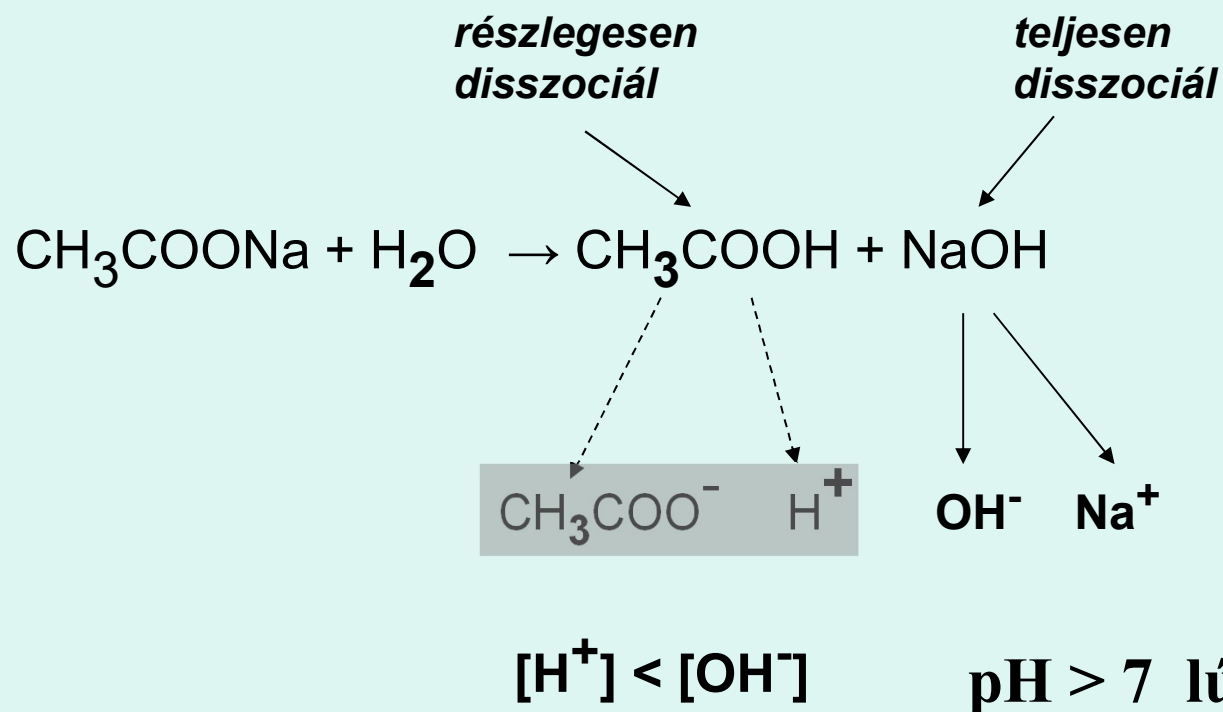


Vizes sóoldatok sav-bázis tulajdonságai

Lúgos hidrolízis

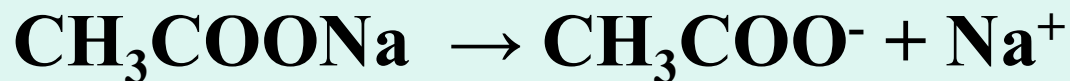
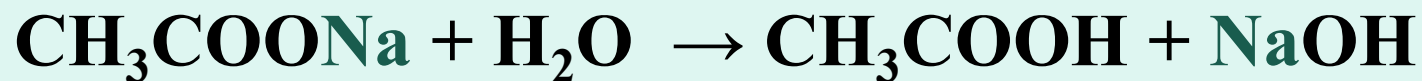
Bázikus oldatokat képező sók

Erős bázis (pl. NaOH) + gyenge sav (pl. CH₃COOH) → nátrium-acetát



Vizes sóoldatok sav-bázis tulajdonságai

Lúgos hidrolízis



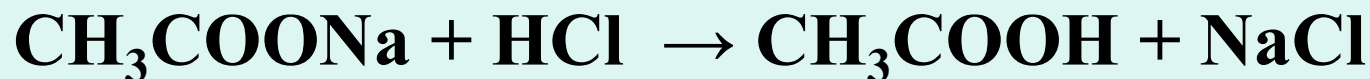
$$K_h = \frac{[\text{HA}] [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{HA}] [\text{OH}^-] [\text{H}^+]}{[\text{HA}] [\text{H}^+]} = \frac{K_v}{K_s}$$

$$K_s = \frac{[\text{H}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_v = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$



Erős sav kiszorítja a gyenge savat sójából



Az oldatba kerülő ionok: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

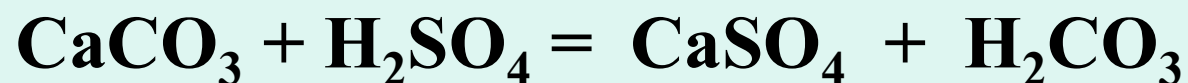
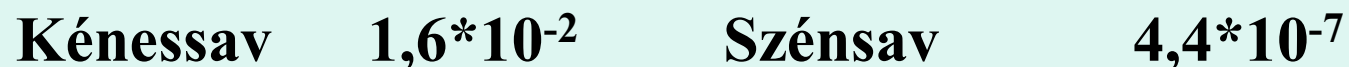
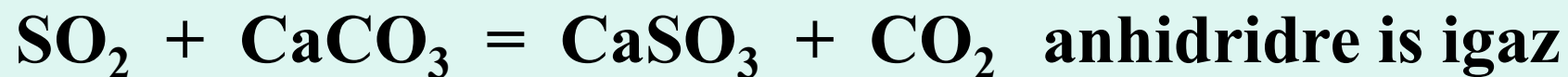


$$K_s = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Az oldat összetétele: $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$

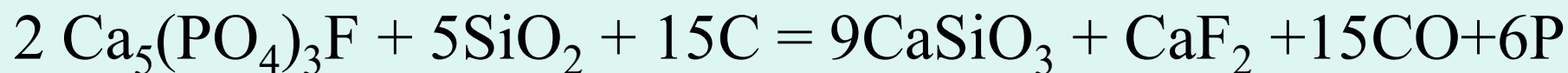
és egy kevés $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$
1 mólos oldatok esetén $\sim \text{gyök}(1,8 \cdot 10^{-5}) = 0,004 \text{ mol}$

Füstgáz tisztítás



de ugyan a foszforsav erősebb sav mint a kovasav

H_3PO_4 előállítása: - lepárlás $1400 - 1600^\circ\text{C}$
koks kemencében

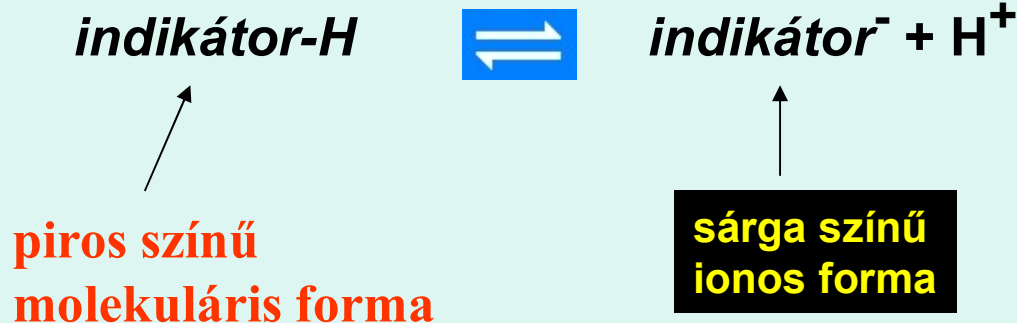


P illékony eltávozik a rendszerből $> \text{P}_2\text{O}_5 > \text{H}_3\text{PO}_4$

Sav-bázis indikátorok működése

Indikátor-H: egy gyenge sav

Metilvörös

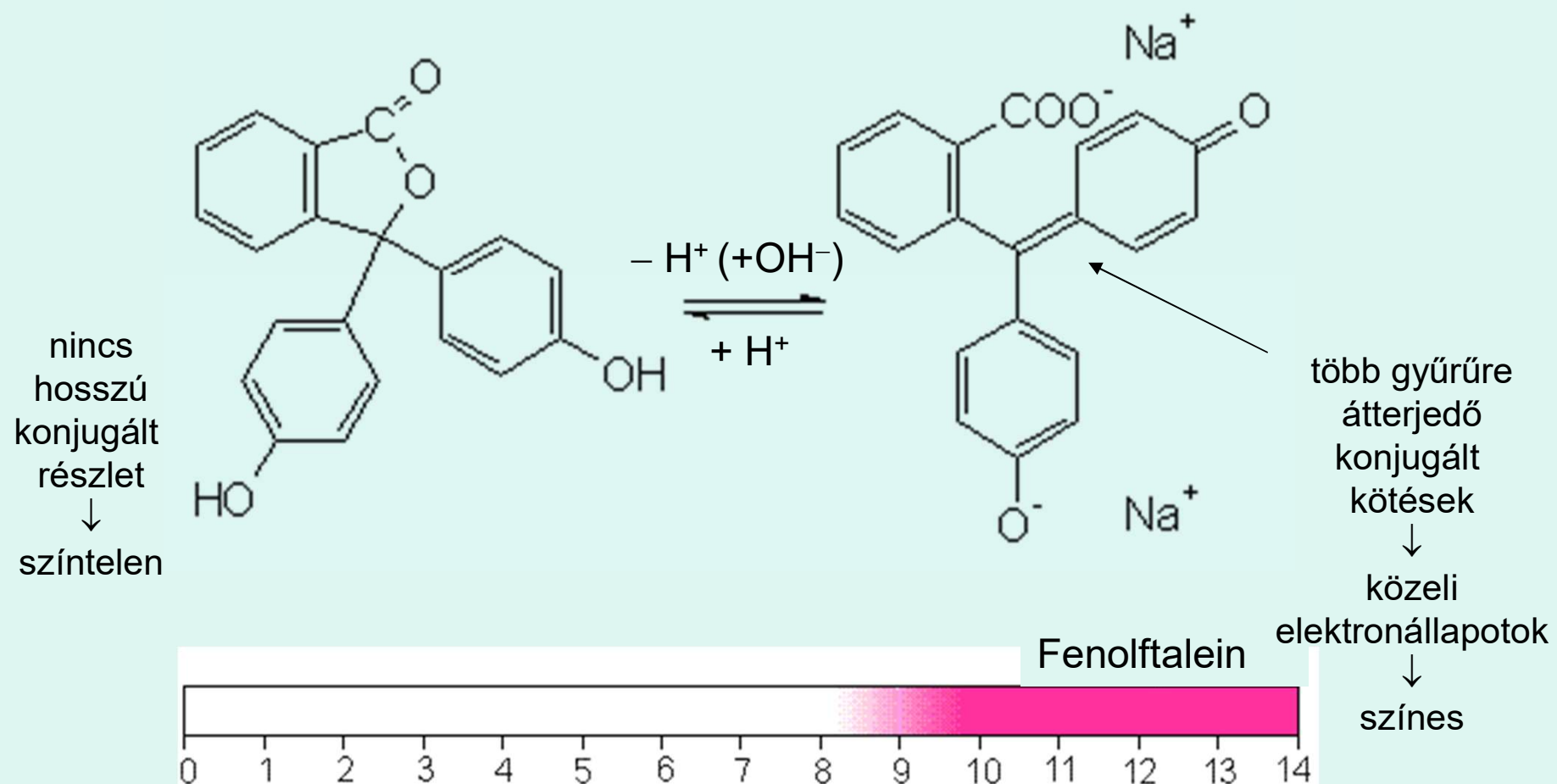


Sav hozzáadására az egyensúly balra tolódik: piros lesz az oldat

Lúg hozzáadására a (a lúg elfogyasztja a H^+ ionokat) az egyensúly jobbra tolódik : az oldat sárga lesz

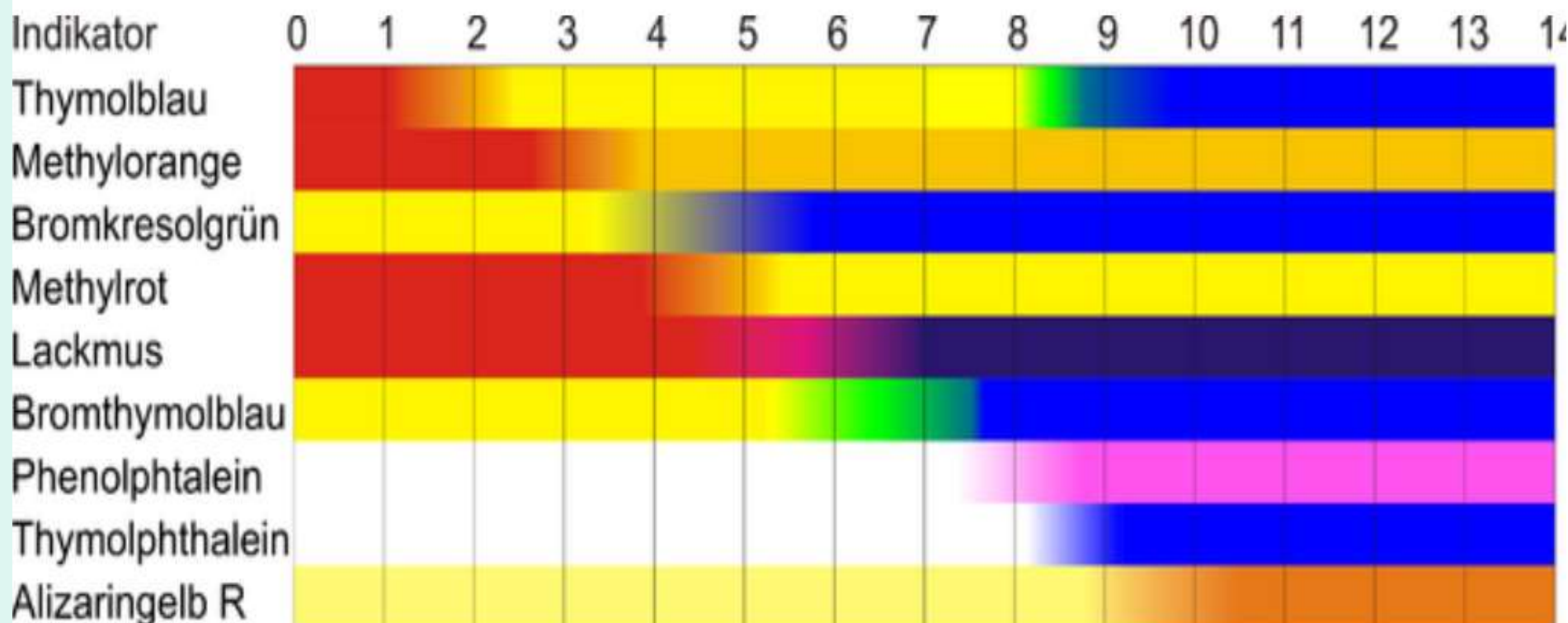
Semleges állapotban narancs színű az oldat

Sav-bázis indikátorok



Sav-bázis indikátorok

Néhány mesterséges indikátor átcsapási pH - és színtartománya [szerkesztés]



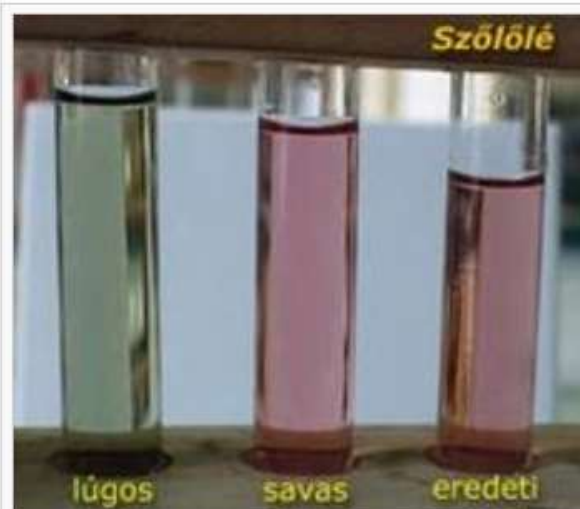
- Metilbolya – átcsapási pH tartománya: 0,1-1,5 ; átcsapási színtartománya: sárga-ibolya
- Metilnarancs – átcsapási pH tartománya: 3,1-4,4 ; átcsapási színtartománya: vörös-narancs
- Metilvörös – átcsapási pH tartománya: 4,4-6,2 ; átcsapási színtartománya: vörös-sárga
- **Lakmusz** – átcsapási pH tartománya: 5,0-8,0 ; átcsapási színtartománya: vörös-kék
- **Fenolftalein** – átcsapási pH tartománya: 8,2-10,0 ; átcsapási színtartománya: színtelen-vörös

Sav-bázis indikátorok

Legfontosabb természetes indikátorok



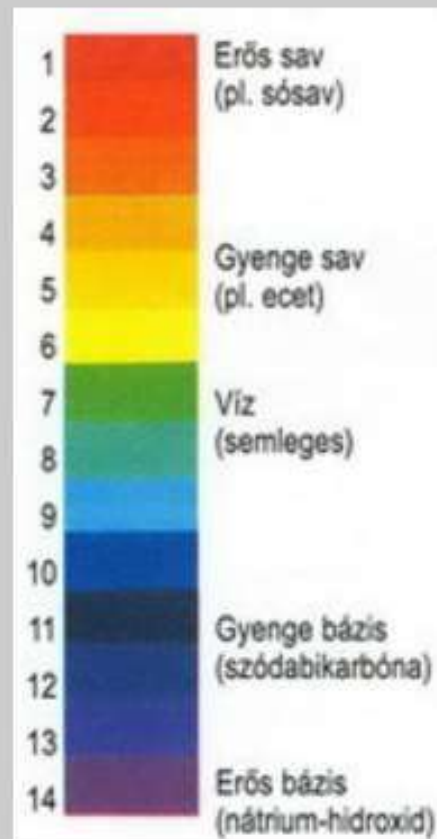
A vöröskáposzta leve különböző pH értékű oldatokban



A szőlőlé is használható indikátorként...

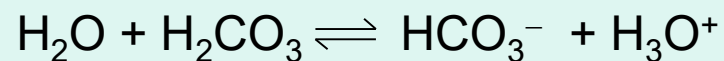
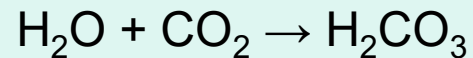
sav-bázis indikátorok

(keverékindikátorok, univerzális indikátorpapír, metilnarancs)

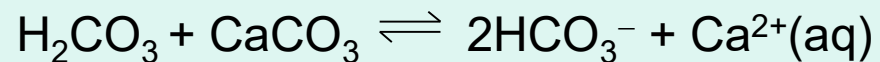


Az eső természetes savassága és a savas eső

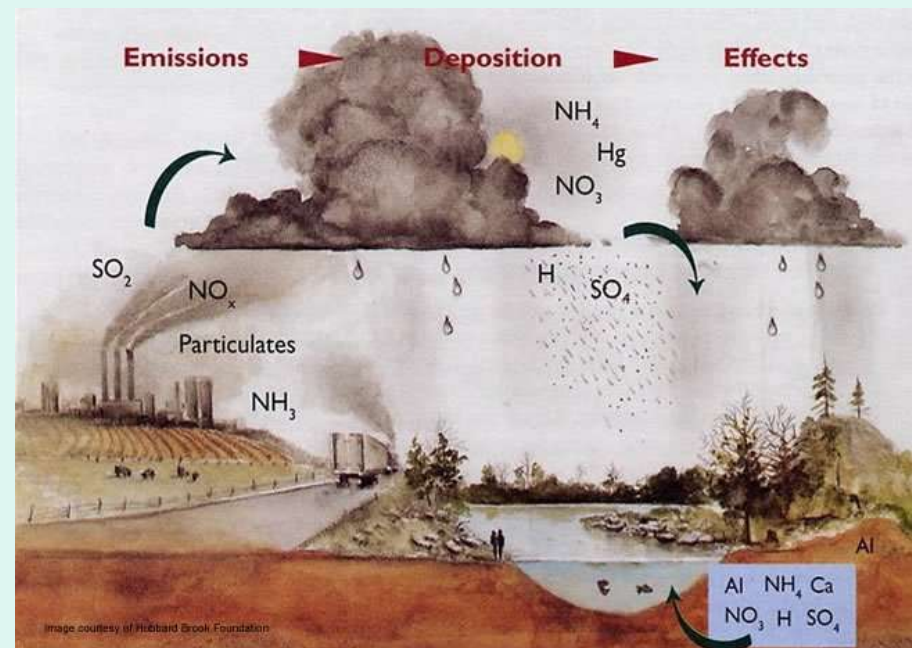
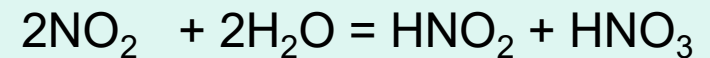
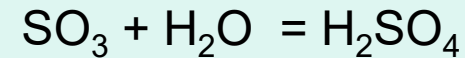
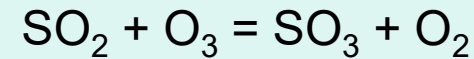
Természetes savasság:



pH $\approx$ 5, mészkő, vízkő képződése:



Savas eső:



Heterogén kémiai egyensúly

Legalább egy résztvevő a többitől eltérő fázisban

Szilárd fázis egyensúlyban a gázfázissal

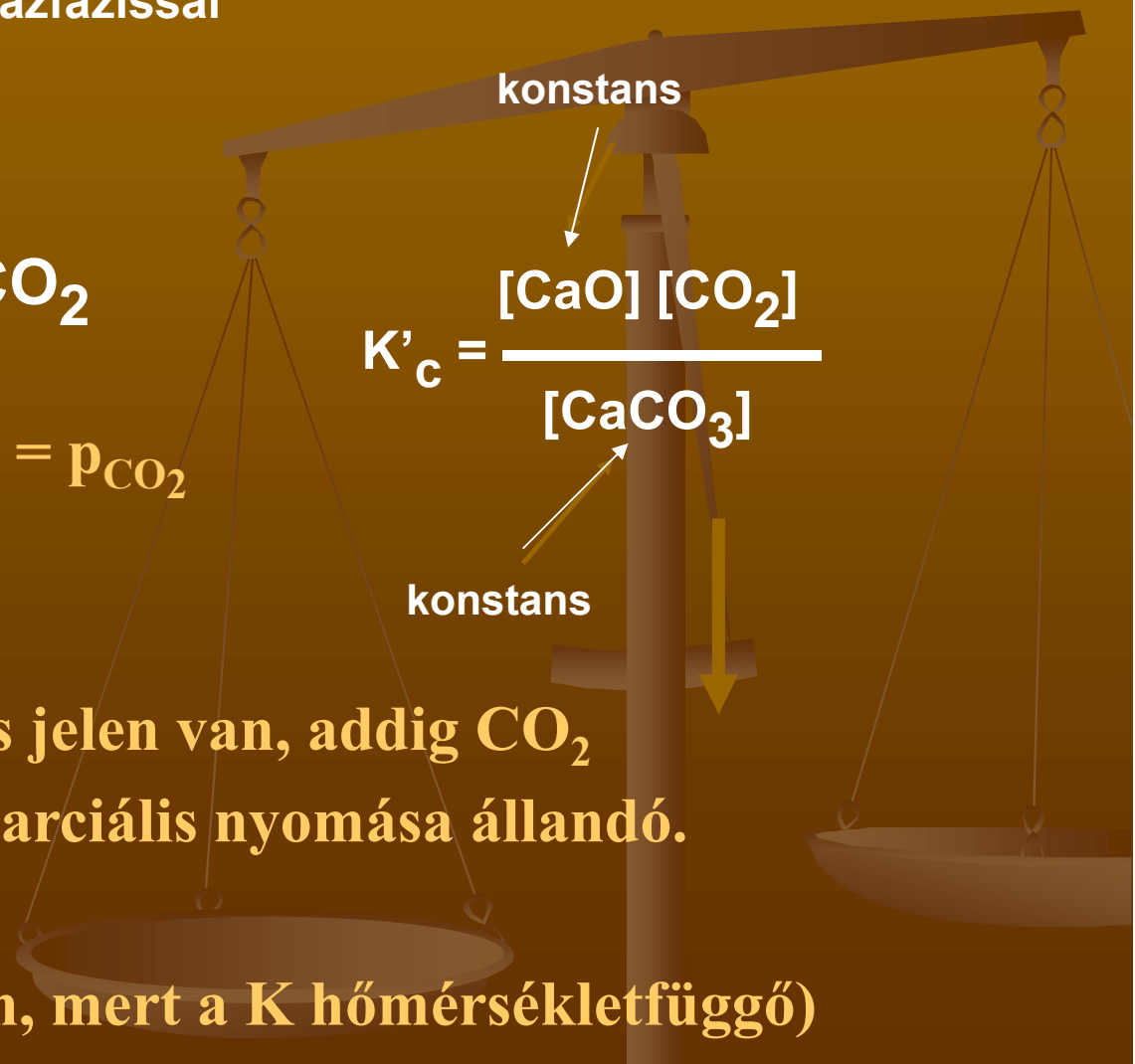
Mészégetés (900 C°)



$$K_c = [\text{CO}_2] \quad \text{vagy} \quad K_p = p_{\text{CO}_2}$$

Amíg CaCO_3 és CaO is jelen van, addig CO_2 koncentrációja, vagy parciális nyomása állandó.

(állandó hőmérsékleten, mert a K hőmérsékletfüggő)



Heterogén kémiai egyensúly

Legalább egy résztvevő a többitől eltérő fázisban

Szilárd fázis az egyensúlyban

Karbonát-hidrogénkarbonát egyensúly



szénsav $\sim \text{CO}_2$



szénsav $\sim \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

$\text{CO}_2 \sim \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}_2]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot [\text{CaCO}_3]}$$

Amíg mészkő van, addig CO_2 koncentrációja arányos (áll.hőm.!)
a tengervíz hidrogénkarbonát-tartalmával (0,05%). (Puffer!)

(égethető szénformák (0,02%), karbonát kőzetek (99,5%))

Szilárd anyagok oldódása folyadékokban

- A rosszul oldódó anyagok oldhatóságát - az oldódási egyensúlyból származtatható **oldhatósági szorzattal (L)** jellemezzük

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl]}$$



$$[AgCl] = konst.$$

$$K \cdot konst = L = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

$$1,77 \cdot 10^{-10} = 1,33 \cdot 10^{-5} \cdot 1,33 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{mol/dm}^3 \quad \text{mol/dm}^3$$



$$[Ag^+] = 1,77 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$



- A vegyületek oldhatósága függ a szilárd anyag molekulái, ionjai közötti kötés erősségétől
- A vegyületek oldhatósága függ az oldatba kerülő molekulák illetve ionok és az oldószer molekulái illetve ionjai közötti kötés erősségétől

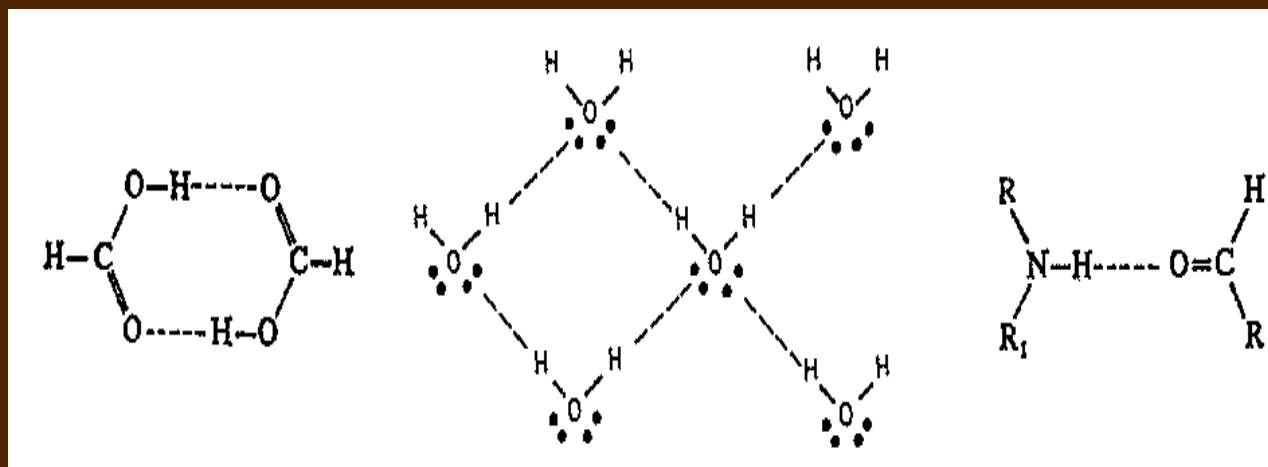
A fémoxidok maguk sohasem oldódnak vízben, csak ha hidroxidokká alakulnak.

A hidroxidok közül csak

az alkálifémek hidroxidjai és a báriumhidroxid oldódnak jól, kevéssé oldódik még a stroncium (Sr) és a kalcium (Ca), forró vízben pedig a magnézium (Mg) hidroxidja.

A vegyületek oldhatósága függ az oldatba kerülő molekulák illetve ionok és az oldószer molekulái illetve ionjai közötti kötés erősségétől

- A víz jellemzően az ionkötésű vegyületeket, a poláros molekulákat és a hidrogénkötésre képes molekulákat ionokat tartalmazó anyagokat oldja.
- A vízmolekulák közötti erős poláros és hidrogénhíd-kötés miatt az apoláros molekulákat kiszorítják maguk közül.



A kémiai gyakorlatban gyakran előforduló sók vízben való oldhatósága:

- a nitrátok mind oldhatók (NO_3^-)
- a klorátok mind oldhatók (ClO_3^-)
- a perklorátok mind oldhatók (ClO_4^-),
kivéve a kálium-perklorátot (KClO_4)
- fluoridok oldhatók, kivéve a Ca^{2+} , Sr^{2+} és Ba^{2+} és Al^{3+}
fluoridjait (F^-),
- a kloridok (Cl^-) és bromidok (Br^-), jodidok (I^-) általában
oldhatók

A kémiai gyakorlatban gyakran előforduló sók vízben való oldhatósága:

- a karbonátok és a foszfátok általában oldhatatlanok, kivéve az alkálifémek és az ammónium karbonátjait és foszfátjait (CO_3^{2-} , PO_4^{3-}). Több fém (pl. Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} és Pb^{2+}) hidrogénkarbonátja vízoldható (HCO_3^-),
- a szulfidok közül csak az alkáli- és alkáliföldfémek szulfidjai oldódnak (S^{2-}).
- a szulfátok közül nem oldható a Ba^{2+} , Sr^{2+} és Pb^{2+} szulfátjai (SO_4^{2-}), és rosszul oldódik az Ag^+ és Hg^{2+} szulfát
- a szulfit és tioszulfát ionoknak csak az alkálifémekkel alkotott sói oldhatók (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

Oldhatóság

Vegyület	Oldhatósági szorzat	Vegyület	Oldhatóság g/100g víz)
<u>AgCl</u>	$1,77 \cdot 10^{-10}$	<u>AgNO₃</u>	220
<u>BaSO₄</u>	$1,08 \cdot 10^{-10}$	<u>CuSO₄</u>	21
<u>CaCO₃</u>	$3,36 \cdot 10^{-9}$	<u>FeCl₃</u>	92
<u>CaSO₄</u>	$4,93 \cdot 10^{-5}$	<u>KMnO₄</u>	6,5
<u>HgS</u>	$2,00 \cdot 10^{-54}$	<u>KNO₃</u>	32
<u>PbSO₄</u>	$1,58 \cdot 10^{-8}$	<u>NH₄NO₃</u>	192
<u>FePO₄</u>	$1,3 \cdot 10^{-22}$	<u>NaCl</u>	36
		<u>NaOH</u>	109

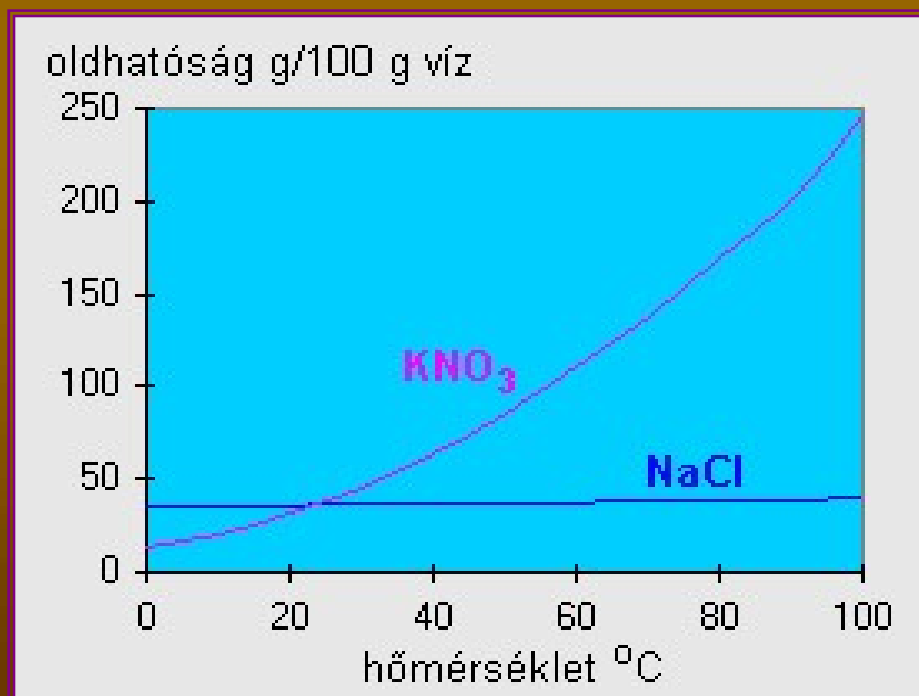
$$L = 1,3 \cdot 10^{-22} = [\text{Fe}^{+++}] \cdot [\text{PO}_4^{---}]$$

$$[\text{PO}_4^{---}] = \sim 10^{-11} \text{ mol/dm}^3 \sim 10^{-9} \text{ g/dm}^3 = 10^{-6} \text{ mg/dm}^3 \text{ (ppm)}$$

Szennyvíz foszfátmentesítése

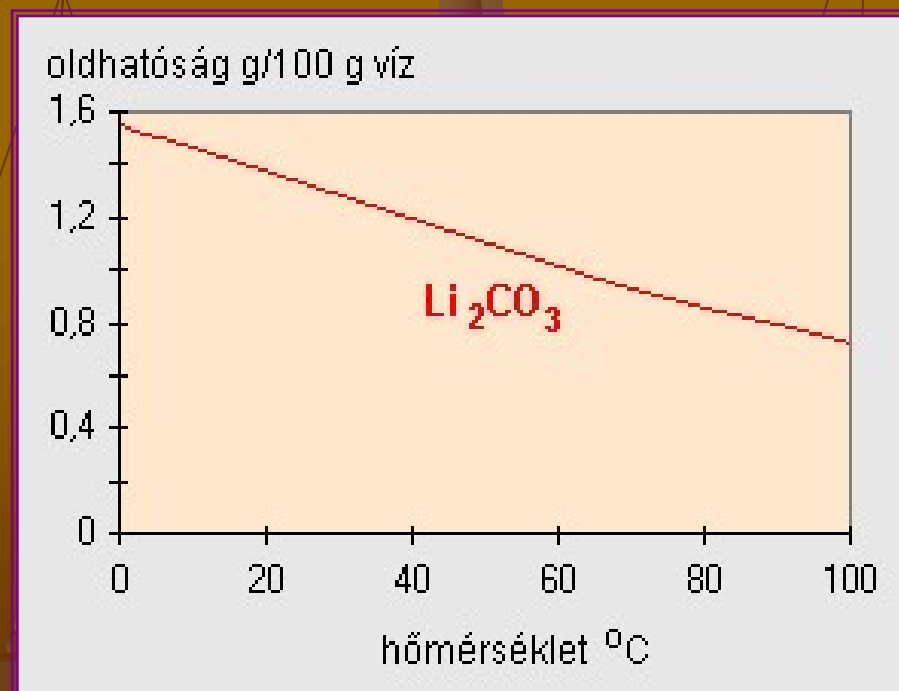
Szilárd anyagok oldódása

- Az oldhatóság hőmérsékletfüggése - növekvő és csökkenő - az oldáshő előjelétől függően
- Oldáshő = szolvatációs hő - rácsenergia
- A nyomás gyakorlatilag nem változtat az oldhatóságon



10:54

pozitív oldáshő (lehül)



negatív oldáshő (felmelegszik)