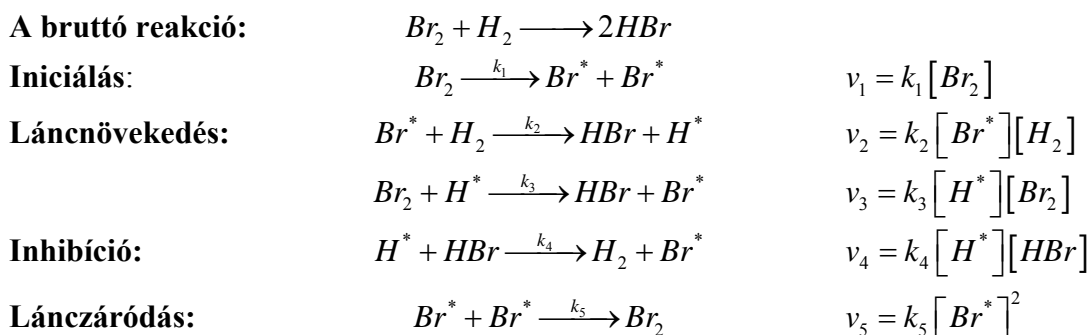


## Egyenes láncú reakciók sebességi egyenlete

Példaként vizsgáljuk meg a hidrogén-bromid keletkezésének folyamatát. A gázfázisú reakcióban 500 K-en az alábbi folyamatok játszódnak le.



A láncreakcióban résztvevő komponensek képződésének sebességi egyenlete az említett részfolyamatok figyelembe vételével a következő:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2 [Br^*] [H_2] + k_3 [H^*] [Br_2] - k_4 [H^*] [HBr]$$

$$\frac{d[Br^*]}{dt} = 2k_1 [Br_2] - k_2 [Br^*] [H_2] + k_3 [H^*] [Br_2] + k_4 [H^*] [HBr] - 2k_5 [Br^*]^2$$

$$\frac{d[H^*]}{dt} = k_2 [Br^*] [H_2] - k_3 [H^*] [Br_2] - k_4 [H^*] [HBr]$$

Stacioner állapotban a folyamat során a gyökkoncentráció állandó. A  $Br^*$  gyökök stacionárius koncentrációját az biztosítja, ha keletkezésének és bomlásának a sebessége megegyezik ( $v_1 = v_5$ ). Ennek feltétele, hogy

$$[Br^*]_{st} = \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [Br_2]^{1/2}$$

A  $[H^*]$  állandóságának matematikai feltétele a  $d[H^*]/dt = 0$  egyenlőség teljesülése.

$$\frac{d[H^*]}{dt} = k_2 [Br^*] [H_2] - k_3 [H^*] [Br_2] - k_4 [H^*] [HBr] = 0$$

$$k_2 [Br^*] [H_2] = [H^*] (k_3 [Br_2] + k_4 [HBr])$$

$$[H^*]_{st} = \frac{k_2 [Br^*]_{st} [H_2]}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} = \frac{k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [H_2] [Br_2]^{1/2}}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]}$$

A  $HBr$  képződésének sebességi egyenlete:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2 [Br^*] [H_2] + k_3 [H^*] [Br_2] - k_4 [H^*] [HBr]$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2] + k_3 \frac{k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} [\text{Br}_2] - k_4 \frac{k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} [\text{HBr}]$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{(k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]) k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2] + k_2 k_3 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{3/2} - k_2 k_4 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]}$$

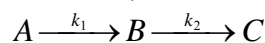
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_2 k_3 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{3/2} [\text{H}_2] + k_2 k_4 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{HBr}] + k_2 k_3 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{3/2} - k_2 k_4 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]}$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 k_3 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{3/2} [\text{H}_2]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} = \frac{2 \frac{k_2 k_3}{k_4} \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2]}{\frac{k_3}{k_4} + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} = 2K \frac{[\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{m + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = K \frac{[\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{m + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Összevontuk a sebességi együtthatókat:  $K = \frac{k_2 k_3}{k_4} \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2}$  és bevezettük a  $m = \frac{k_3}{k_4}$  jelölést. A fenti sebességi egyenlet azt mutatja, hogy a bróm részrendje nem egész-, hanem tört szám. Általában igaz az, hogy **a tört reakciórendűség láncreakcióra utal.**

**Konzekutív reakció kinetikájának levezetése** (két sorbakapcsolt elsőrendű reakció esetén)



Határozzuk meg a  $B$  köztitermék és a  $C$  végtermék koncentrációjának időbeli változását.

A kezdeti feltételek:  $t = 0$   $[A] = [A]_0$ ;  $[B]_0 = 0$ ;  $[C]_0 = 0$ .

A sebességi egyenletek:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [B]$$

Az  $[A]$  elsőrendű reakció kinetikája szerint változik, ezért írhatjuk, hogy

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

Ezt helyettesítsük be:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2 [B] = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}$$

Oldjuk meg a következő homogén differenciálegyenletet:

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2 [B] = 0$$

$$\int \frac{d[B]}{[B]} = -k_2 \int dt$$

$$\ln[B] = -k_2 t$$

A homogén differenciálegyenlet megoldása:

$$[B]_h = \lambda e^{-k_2 t}$$

Keressük az inhomogén differenciálegyenlet partikuláris megoldását a következő alakban:

$$[B] = K(t) e^{-k_2 t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = K'(t) e^{-k_2 t} - k_2 K(t) e^{-k_2 t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2 [B] = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$K'(t) e^{-k_2 t} - k_2 K(t) e^{-k_2 t} + k_2 K(t) e^{-k_2 t} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$K'(t) e^{-k_2 t} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$K'(t) = k_1 [A]_0 e^{(k_2 - k_1)t}$$

$$K(t) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 e^{(k_2 - k_1)t}$$

$$[B]_{inh} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 e^{(k_2 - k_1)t} e^{-k_2 t} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 e^{-k_1 t}$$

Az inhomogén egyenlet általános megoldása a homogén egyenlet általános megoldásának és az inhomogén egyenlet partikuláris megoldásának összege:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 e^{-k_1 t} + \lambda e^{-k_2 t}$$

Ha figyelembe vesszük a  $t=0$ ,  $[B]=0$  kezdeti érték feltételt:

$$\lambda = -\frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} - \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} = [B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

A végtermék koncentrációjának időbeli változását a tömegmegmaradás figyelembevételével határozhatjuk meg.

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B]$$

Ezt figyelembe véve kapjuk:

$$[C] = [A]_o - [A]_o e^{-k_1 t} - \frac{k_1 [A]_o}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[C] = [A]_o \left( 1 - \frac{k_2 - k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

$$[C] = [A]_o \left( 1 + \frac{1}{k_2 - k_1} (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}) \right)$$

Megkaptuk tehát mindhárom komponens koncentrációjának időbeli változását.

**Irodalom:** Zrínyi Miklós; A fizikai kémia alapjai II.