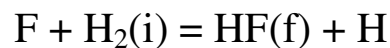


Makroszkopikus kinetika mikroszkopikus dinamikája 2.

A termális sebességi állandó

- Ezek után fejezzük ki végre $k(T)$ -t!

- Legyen:



- másodrendű sebességi egyenlet:

$$\frac{d[HF(f)]}{dt} = k(i \rightarrow f, T) \cdot [F] \cdot [H_2(i)]$$

- nyilván nem csak egy f végállapot képződhet - összegezés:

$$\frac{d[HF]_i}{dt} = \sum_f \frac{d[HF(f)]}{dt} = \sum_f k(i \rightarrow f, T) \cdot [F] \cdot [H_2(i)] = k(i, T) \cdot [F] \cdot [H_2(i)]$$

($\frac{d[HF]_i}{dt}$ arra utal, hogy a kiindulási H_2 az i -ik állapotában volt)

$$\text{Tehát: } k(i, T) = \sum_f k(i \rightarrow f, T)$$

- Legyen $p_i = \frac{[H_2(i)]}{\sum_i [H_2(i)]}$

(figyelembe vesszük a kiindulási állapotok eloszlását is!)

$$\frac{d[HF]}{dt} = \sum_i k(i, T) \cdot [F] \cdot [H_2(i)] = \sum_i p_i k(i, T) \cdot [F] \cdot [H_2] = k(T) \cdot [F] \cdot [H_2]$$

$$\text{Tehát: } k(T) = \sum_i p_i k(i, T) = \sum_i p_i \left[\sum_f k(i \rightarrow f, T) \right]$$

Mj.: kiindulási állapotok eloszlása független legyen az időtől!
Ennek feltétele, hogy az energiatranszferért felelős ütközések időskálája gyorsabb legyen a kémiai reakciónál.

A részecskék orientációját már most érdemes bevezetni →
vibrotációs állapot határozza meg ν, j, m_j kvantumszámokkal.
Ugyanis minden orientáció egyformán valószínű a reagensek között!
Tulajdonképpen átlagolunk σ_R szintjén → degeneráció-
átlagolt hatáskeresztmetszet:

$$\sigma_R(\nu, j) = (2j + 1)^{-1} \sum_{j=-m_j}^{m_j} \sigma_R(\nu, j, m_j)$$

$(2j + 1)^{-1}$ → rotációs állapot degenerációja.

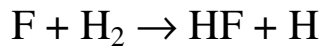
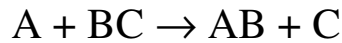
Mj.: lehetne térben orientált is a reakció, de ezt most nem vesszük figyelembe (akkor számítana m_j is)!

Mikroszkópikus reverzibilitás elve (detailed balance): egy egyensúlyi rendszer minden sebességi folyamatát tökéletesen kiegyensúlyozza a visszafelé lejátszódó folyamat. Feltétele: a reagensek és termékek translációs energiájának termális eloszlása T hőmérsékleten. A „részletes egyensúly” kapcsolatot teremt az előre és a visszatérő reakció hatáskeresztmetszetei között.

Példa:

Kémiai és termális egyensúly esetén a $F + H_2 = HF + H$ reakció bármely $F + H_2(\nu, j) = HF(\nu', j') + H$ reakciójára az oda- és visszatérő sebességek megegyeznek!

Atom-diatom kicserélődési reakció termális sebességi állandója



$$k(T) = \sum_i p_i \cdot \sum_f k(i \rightarrow f, T)$$

$$p_i = ? \Rightarrow$$

$$p(v, j) = \frac{[BC(v, j)]}{[BC]} = \frac{g_j \exp\left(-\frac{E(v, j)}{\tilde{k}T}\right)}{Q_{BC}}$$

$$g_j \exp\left(-\frac{E(v, j)}{\tilde{k}T}\right): \text{ Boltzmann-faktor}$$

$Q_{BC} \rightarrow$ kanonikus partíciós fv. (molekula belső módusaira)

Figyelem: Q_A nincs benne, mert csak elektron állapot lenne benne, az pedig itt nincs figyelembe véve!

$$Q_{BC} = \sum_v \sum_j \exp\left(-\frac{E(v, j)}{\tilde{k}T}\right)$$

$$k(T) = \sum_v \sum_j \left\{ \left[\frac{g_j \exp\left(-\frac{E(v, j)}{\tilde{k}T}\right)}{Q_{BC}} \right] \sum_{v' j'} k(vj \rightarrow v' j', T) \right\} \quad (b)$$

ahol

$$k(vj \rightarrow v' j', T) = \left(\frac{h^2}{2\pi\mu\tilde{k}T} \right)^{3/2} \cdot \int_0^\infty dE_T \frac{1}{h} \left(\frac{k_{if}^2}{\pi} \right) \cdot \sigma(i \rightarrow f) \exp\left(-\frac{E_T}{\tilde{k}T}\right) \quad (a)$$

$$\text{Vegyük észre: } \left(\frac{\hbar^2}{2\pi\mu\tilde{k}T} \right)^{3/2} = \frac{1}{Q_T}$$

k_{if} : hullámszám (relatív translációs energiára vonatkozólag)

Behelyettesítés (a) \rightarrow b)), integrálás és szumma megcserélése

$$k(T) = \frac{1}{Q} \int_0^\infty dE \cdot \frac{1}{h} N_{\ddagger}(E) \exp\left(-\frac{E}{\tilde{k}T}\right)$$

$$\text{ahol } \frac{1}{Q_T} \cdot \frac{1}{Q_{BC}} = \frac{1}{Q}$$

\downarrow

dinamikát ide vontam be:

$$N_{\ddagger}(E) = \sum_v \sum_j \left\{ g_j \left(\frac{k_{if}^2}{\pi} \right) \sum_{v'j'} \sigma(vj \rightarrow v'j') \right\}$$

Észre kell venni:

$$E = E_T + E_{vj} = E'_T + E'_{vj} + \Delta E_0$$

$\downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \downarrow\downarrow$

reagensek termékek reakció exoergicitás
transzlációs és vibrációs energiája

Így:

$$\exp\left(-\frac{E_{vj}}{\tilde{k}T}\right) \exp\left(-\frac{E_T}{\tilde{k}T}\right) = \exp\left(-\frac{E}{\tilde{k}T}\right)$$

E: összenergia!

$dE_T \rightarrow dE$ váltás... (adott vj -n!)

és kihasználjuk, hogy

$$\left(\frac{\hbar^2 k_{if}^2}{2\mu} = E - E_{vj} \right)$$

Legyen:

$$\frac{N_{\ddagger}(E)}{h} = k(E)$$

$$k(T) = \frac{1}{Q} \int dE k(E) \cdot \exp\left(-\frac{E}{\tilde{k}T}\right) \text{ stat. mechanikai \u00e1tlag defin\u00edci\u00f3b\u00f3l!}$$

Dimenzi\u00f3k?

$$N_{\ddagger}(E) \text{ dimenzi\u00f3 n\u00e9lk\u00fcl\u00ed} \quad [k_{\text{if}}] = \text{hossz}^{-1}$$

$$[\sigma] = \text{hossz}^2$$

$$\text{integr\u00e1l: } \frac{1}{s}$$

$$Q = \frac{\text{part. fv.}}{\text{egys\u00e9gnyi tf}} \quad \frac{\text{tf}}{\text{id\u00f3}} \rightarrow \text{OK}$$

Mi $N_{\ddagger}(E)$ interpret\u00e1ci\u00f3ja? \rightarrow meg fogjuk tal\u00e1lni! M\u00e1r most l\u00e1tszik: az el\u00f6re \u00e9s a visszat\u00e9r\u0151 reakci\u00f3ra is ugyanaz az \u00e9rt\u00e9ke!

- integr\u00e1ljunk!

ha $E \rightarrow 0$, akkor $N_{\ddagger}(E) \rightarrow 0$ (nincs reakci\u00f3)

ha $E \rightarrow \infty$, akkor $\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \rightarrow 0$ (nincs ilyen molekula)

Integr\u00e1ljunk r\u00e9szenk\u00e9nt!

$$\int f' g = fg - \int fg'$$

$$\begin{aligned} k(T) &= Q^{-1} \int_0^{\infty} \frac{N_{\ddagger}(E)}{h} \cdot \exp\left(-\frac{E}{\tilde{k}T}\right) dE = -\frac{\tilde{k}T}{h} \cdot Q^{-1} \int_0^{\infty} N_{\ddagger}(E) \left[\frac{d}{dE} \exp\left(-\frac{E}{\tilde{k}T}\right) \right] dE = \\ &= \frac{\tilde{k}T}{h} Q^{-1} \int_0^{\infty} \frac{dN_{\ddagger}(E)}{dE} \cdot \exp\left(-\frac{E}{\tilde{k}T}\right) dE \end{aligned}$$

Egzakt eredm\u00e9ny, de ehhez $N_{\ddagger}(E)$ -t ismerni kellene. Egyel\u0151re m\u00e9g csak dinamikai utat ismerj\u00fck!

Arrhenius aktiválási energia

A sebességi együttható T függését fejezi ki, definíciószerűen:

$$E_a = -\tilde{k} \frac{d \ln k(T)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

Tudjuk, hogy:

$$k(T) = Q^{-1} \int_0^{\infty} \frac{N_{\ddagger}(E)}{h} \cdot \exp\left(-\frac{E}{\tilde{k}T}\right) dE = Q^{-1} \cdot P$$

$$\ln k(T) = \ln P - \ln Q \quad \text{és} \quad d \ln k = \frac{dP}{P} - d \ln Q$$

$$\ln Q = \ln \left\{ \sum_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \right\} \quad \frac{d \ln Q}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{1}{\tilde{k}} \cdot \langle E \rangle$$

$$\begin{aligned} E_a &= -\tilde{k} \frac{d \ln k}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\tilde{k} \cdot \left(P^{-1} \cdot \frac{dP}{d\left(\frac{1}{T}\right)} - \frac{d \ln Q}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right) = -\tilde{k} P^{-1} \cdot \frac{dP}{d\left(\frac{1}{T}\right)} - \langle E \rangle = \\ &= \frac{-\tilde{k} \left(-\frac{1}{\tilde{k}}\right) \cdot \int_0^{\infty} E \cdot \frac{N_{\ddagger}(E)}{h} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE}{\int_0^{\infty} \frac{N_{\ddagger}(E)}{h} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE} - \langle E \rangle = \\ &= \frac{\int_0^{\infty} E \cdot N_{\ddagger}(E) \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE}{\int_0^{\infty} N_{\ddagger}(E) \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE} - \langle E \rangle = \langle E^* \rangle - \langle E \rangle \end{aligned}$$

⇓

átlagnak néz ki!!! \Rightarrow átlagenergia $f(E)$ sűrűség függvényel:

$$f(E) = N_{\ddagger}(E) \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

3 ekvivalens interpretáció:

\Rightarrow a teljes energia egy olyan eloszlását adja amelyek azokra az A—BC párokra vonatkozik melyek reagálnak!

$\Rightarrow \langle E^* \rangle$: reakcióhoz vezető ütközések átlagos energiája!

\Rightarrow reaktív reagensek átlagos energiája

Ugyanez érvényes a részletes sebességi állandókra is!

$$-\tilde{k} \frac{d \ln k(vj \rightarrow v' j')}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \langle E^* \rangle_{vj \rightarrow v' j'} - \langle E_T \rangle$$

ahol $\langle E_T \rangle = \frac{3}{2} \tilde{k} T$.