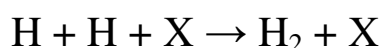


ÖSSZETETT REAKCIÓK MECHANIZMUSA I.

Gyökreakciók

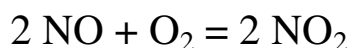
- Gyökök, atomok kombinációja, rekombinációja semleges molekulákká.
- Gyakorlatilag nem igényel aktiválási energiát.
- Azonban az ütközésük kinetikus energiája ismét szétlökheti a reaktánsokat.
- A reaktánsok fölös energiáját egy harmadik részecske X veheti fel, s ekkor a reakció trimolekulássá válik:



- X lehet maga a reakcióedény fala is. A fal reakciósebességre gyakorolt hatását falhatásnak nevezzük. Ez különösen kisebb nyomásokon jellemző. Ugyanis a gyököknek a falhoz kell diffundálni a reakció végbemeneteléhez, s a közepes szabad úthossz fordítottan arányos a nyomással.

Harmadrendű reakciók

Példa: nitrogén-monoxid oxidációja nitrogén-dioxiddá



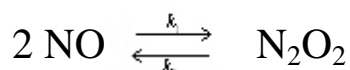
Sebességi egyenlete:

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

A reakció trimolekulás? Nem, ugyanis ekkor a reakció a szokásos Arrhenius-típusú hőmérséklet-függést mutatná. A reakciósebesség azonban csökken a hőmérséklettel!

A helyes mechanizmus két lépésből áll.

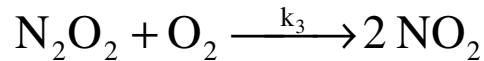
1. lépés: előegyensúly



A folyamat egyensúlyi állandója:

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

2. lépés: bimolekulás ütközés



Sebessége:

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

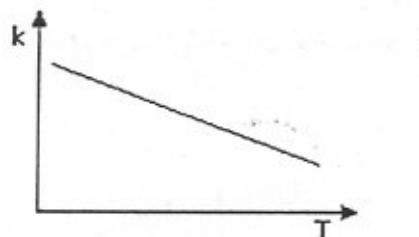
Az egyensúlyra vezető reakció adataiból a dinitrogén-dioxid koncentrációját kifejezhetjük és behelyettesíthetjük a nitrogén-dioxid képződésének sebességi egyenletébe.

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

Mivel a dimerizáció exoterm lépés, ezért a hőmérséklet növelése csökkenti a reakció egyensúlyi állandóját. Ezzel szemben k_3 Arrhenius-típusú hőmérsékletfüggést mutat.

Azonban, ha K nagyobb mértékben csökken a hőmérséklettel, mint ahogy k_3 növekszik, akkor a reakciósebesség összességében csökken a hőmérséklettel. Ezt igazolja a tapasztalat.

ÁBRA: RM. 8.12. (részlet)



Egyes harmadrendűnek mutatózó reakciók esetén tapasztalt hőmérsékletfüggés

Pontosabb (és általánosabb) tárgyalás: összetett reakciók hőmérsékletfüggése

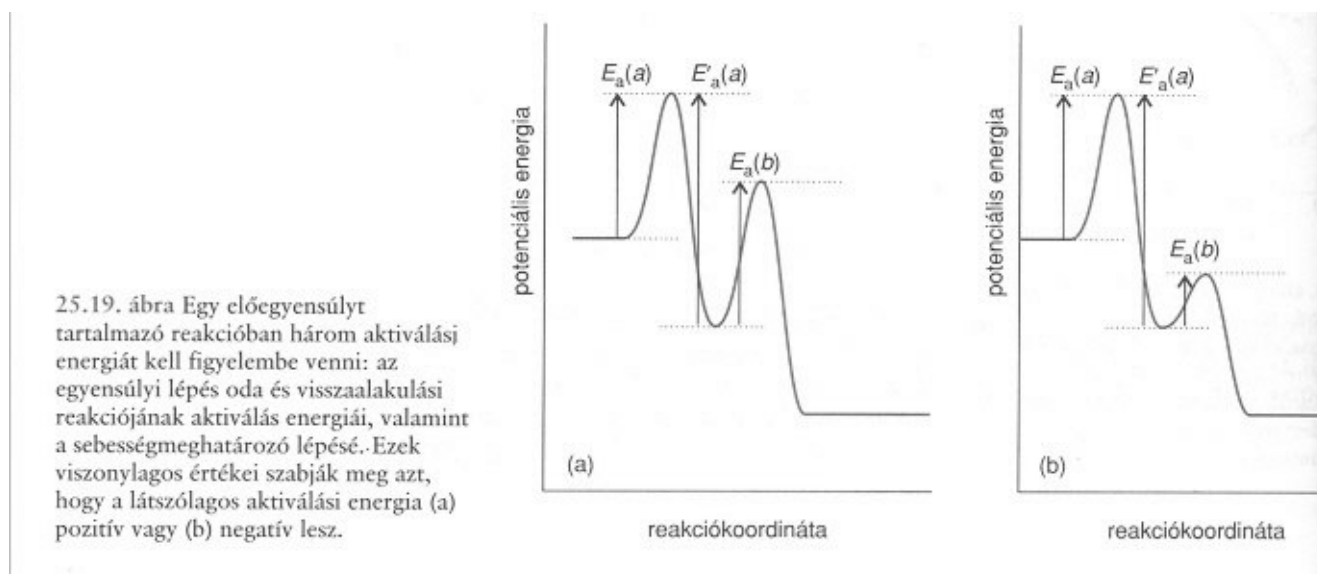
Tekintsük a $k = \frac{k_1}{k_2} k_3$ összetett reakciósebességi együtthatót!

$$k = \frac{k_1}{k_2} k_3 = \frac{A_1 \exp\left(-\frac{\Delta E_1^\ddagger}{RT}\right)}{A_2 \exp\left(-\frac{\Delta E_2^\ddagger}{RT}\right)} A_3 \exp\left(-\frac{\Delta E_3^\ddagger}{RT}\right) = \frac{A_1 A_3}{A_2} \exp\left(-\frac{\Delta E_1^\ddagger - \Delta E_2^\ddagger + \Delta E_3^\ddagger}{RT}\right) = A_{tot} \exp\left(-\frac{\Delta E_{tot}^\ddagger}{RT}\right)$$

Ha $\Delta E_{tot}^\ddagger = \Delta E_1^\ddagger - \Delta E_2^\ddagger + \Delta E_3^\ddagger > 0$, akkor a reakció sebessége növekszik a hőmérséklettel.

Ha $\Delta E_{tot}^\ddagger = \Delta E_1^\ddagger - \Delta E_2^\ddagger + \Delta E_3^\ddagger < 0$, akkor a reakció sebessége csökken a hőmérséklettel. Ebben az esetben az összetett reakció aktiválási energiája negatív!

ÁBRA: Atkins 25.19.



Enzimreakciók Michaelis-Menten mechanizmusa

Mechanizmus egy konzekutív előegyensúly + bomlási reakció reakciórendszert tételez fel, ahol nem hanyagoljuk el a köztitermék átalakulásának sebességét!

E: enzim

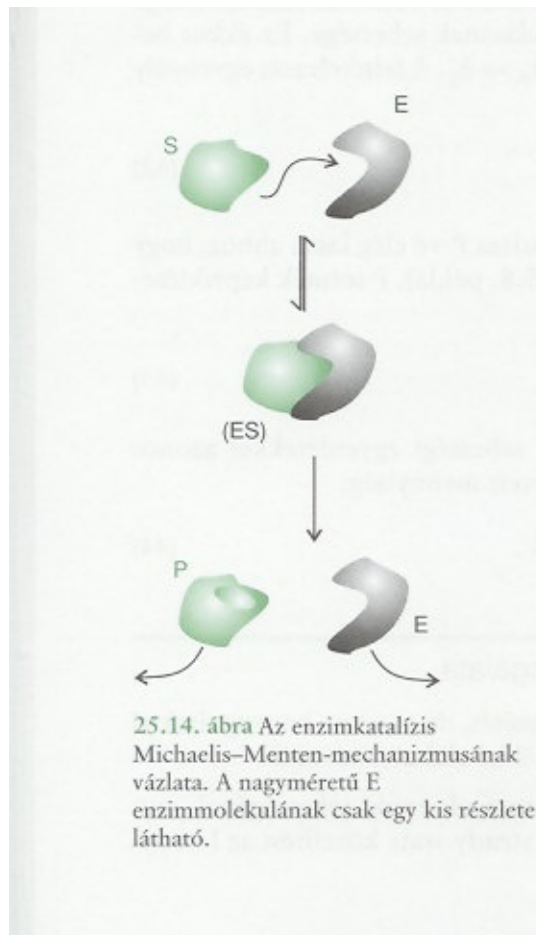
S: szubsztrátum

ES: enzim-szubsztrátum komplex

P: termék



ÁBRA: Atkins 25.14.



A korábban levezetett egyenletek alapján használva a steady-state közelítést, kifejezzük az ES koncentrációt

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_2 + k_3}.$$

Az enzim teljes koncentrációja: $[E] + [ES] = [E]_0$.

$$[ES] = \frac{k_1([E]_0 - [ES])[S]}{k_2 + k_3}.$$

Átrendezés után:

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_2 + k_3 + k_1[S]} = \frac{[E]_0[S]}{\left(\frac{k_2 + k_3}{k_1}\right) + [S]} = \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]},$$

ahol a Michaelis-állandó:

$$K_M = \left(\frac{k_2 + k_3}{k_1}\right).$$

A termék képződésének sebességi egyenletébe beírva:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[ES]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3[E]_0[S]}{K_M + [S]}.$$

Az egyenlet alapján a termék keletkezésének sebessége egyenesen arányos az enzimkoncentrációval.

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3[S]}{K_M + [S]}[E]_0$$

A termék keletkezésének sebessége bonyolult kapcsolatban áll a szubsztrátum koncentrációjával.

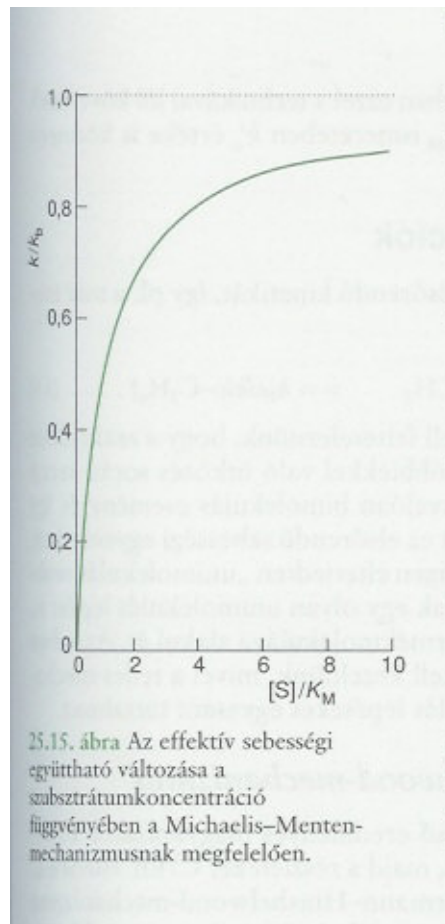
- Ha $[S] \gg K_M$ akkor

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3[E]_0[S]}{K_M + [S]} = \frac{k_3[E]_0[S]}{[S]} = k_3[E]_0,$$

s a kinetika $[S]$ -re nulladrendű lesz. Ekkor olyan nagy S koncentrációja, hogy minden enzim kötött állapotban van. A sebesség független $[S]$ -től. Ekkor a maximális sebesség:

$$v_{\max} = k_3[E]_0$$

ÁBRA: Atkins 25.15.



- Ha $[S] \ll K_M$, akkor

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3[E]_0[S]}{K_M} = \frac{k_3}{K_M}[E]_0[S],$$

azaz a sebesség egyenesen arányos $[S]$ -sel.

A teljes sebességi egyenlet

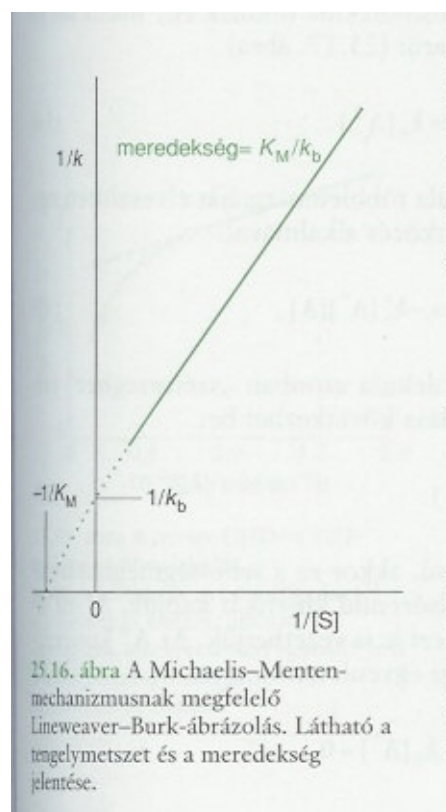
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

linearizálható a következő alakba:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{k_3[E]_0[S]} + \frac{1}{k_3[E]_0}$$

$1/v$ -t ábrázolva $1/[S]$ függvényében a meredekség K_M/v_{\max} , a tengelymetszet $1/v_{\max}$ lesz. Ez a Lineweaver-Burk-ábrázolás.

ÁBRA: Atkins 25.16.



Előnye, hogy az enzimek gátlásának allosztérikus vs. kompetitív jellege eldönthető az ábrázolásból.

Az enzimek tipikus katalizátorok.

Az enzimek hatásának csökkentését az enzimek gátlásának nevezzük. A gátlások két típusa az irreverzibilis gátlás és a reverzibilis gátlás.

- Irreverzibilis gátlás

A biológiai aktivitás már nem állítható vissza a gátlás után.

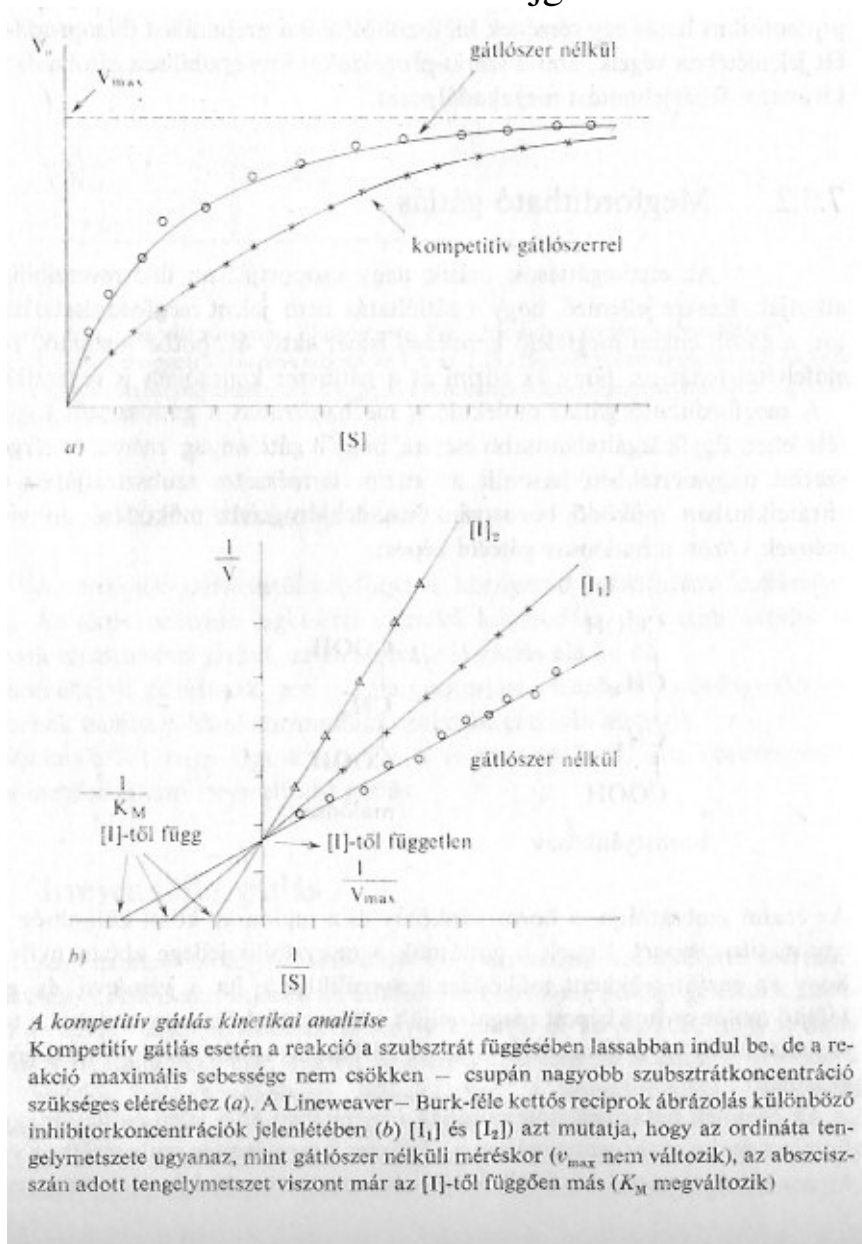
Ilyen hatások:

- Hőkezelés – teljes térszerkezet megváltoztatása
- Kémiai átalakítás (elsődleges szerkezet korlátozott bontása, aktív oldalláncok kovalens módosítása)

- Reverzibilis gátlás

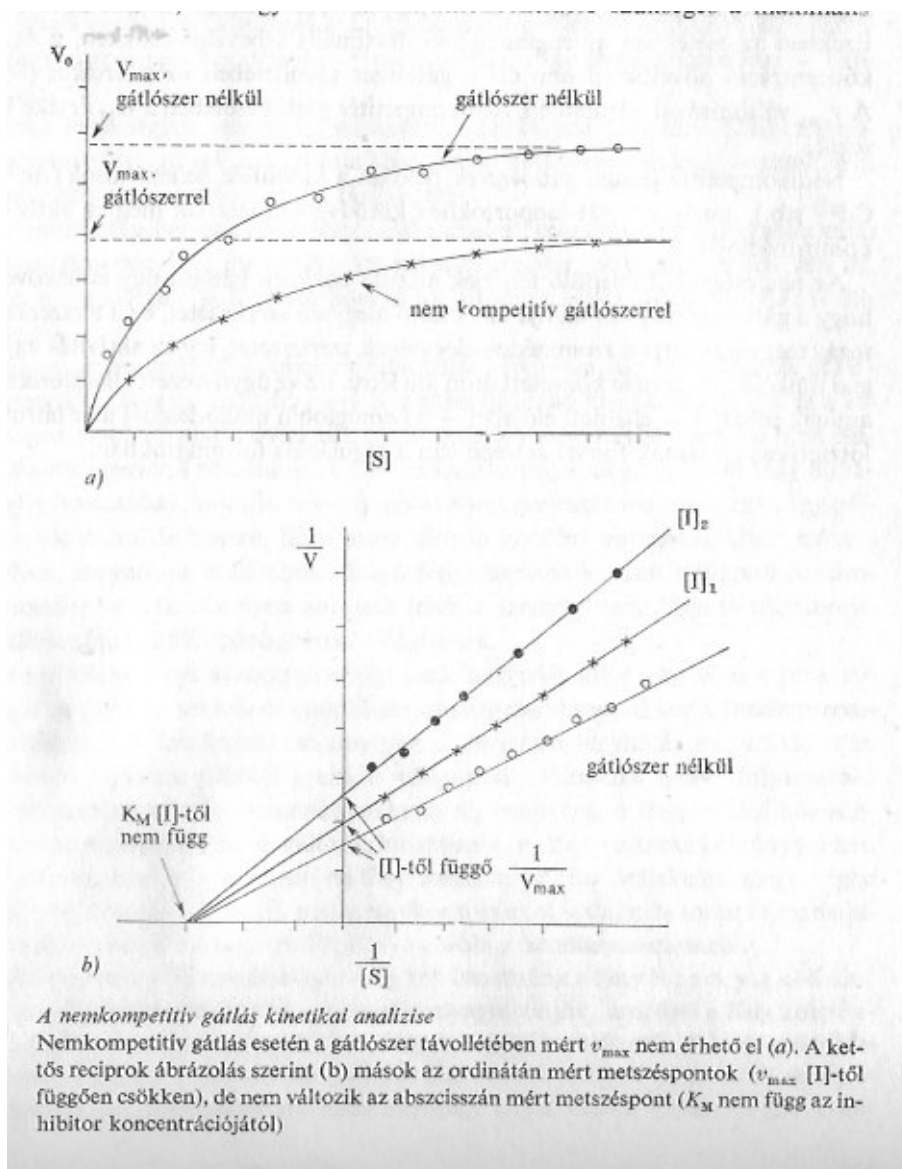
A katalizátor működését gátló anyagok, inhibitorok, okozzák. Ha az inhibitor és a szubsztrát vetélkedik az enzim aktív helyéért, azaz a kötés helye ugyanaz, a gátlás neve: *kompetitív gátlás*. Az enzimatis reakció sebességét a szubsztrátum és az inhibitor koncentrációviszonyai szabják meg.

ÁBRA: Gombkötő-Sajgó 85. ábra



Ha a gátlószer és a szubsztrátum nem ugyanarra a helyre kötődik, akkor nincs versengés, a gátlás nem-kompetitív.

ÁBRA: Gombkötő-Sajgó 86. ábra

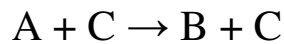


A nem-kompetitív gátlások közé tartozik az allostérikus gátlás. Ilyenkor az inhibitor egy több alegységből álló enzimre hatva megváltoztatja egy alegység szerkezetét, s ez a változtatás gátlólag hat az összes többi alegységre. Negatív kooperációs hatásként is ismert a jelenség.

Katalitikus reakciók

A katalizátor nem vesz részt a kémiai reakcióban, csak új potenciális energia ösvényeket nyit meg a reaktáns völgyből a termékek potenciális energia völgyébe, s ezáltal csökkentik a reakció aktiválási energiáját. A reakció során így csak a kinetikai viszonyok változnak meg, a termodinamikai tulajdonságok nem.

Ha az A anyag átalakulását B anyaggá a C katalizátor katalizálja, azaz a katalízis egyenlete a



alakú, akkor általában a reakciósebességi egyenlet alakja:

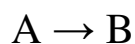
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][C]^r .$$

A katalizátor rendűségének (gyakran nem egész szám!) meghatározását a pszeudo-zérusrend módszerrel vagy a kezdeti sebességek módszerével lehet elvégezni.

Megjegyzés: Mivel a katalizátor koncentrációja konstans, ezért az beolvasztható a sebességi együtthatóba.

Speciális típusú katalitikus reakciók az autokatalitikus reakciók. Az autokatalitikus reakciókban a reakció során képződött anyag tölti be a katalizátor szerepét.

Így például a sematikus



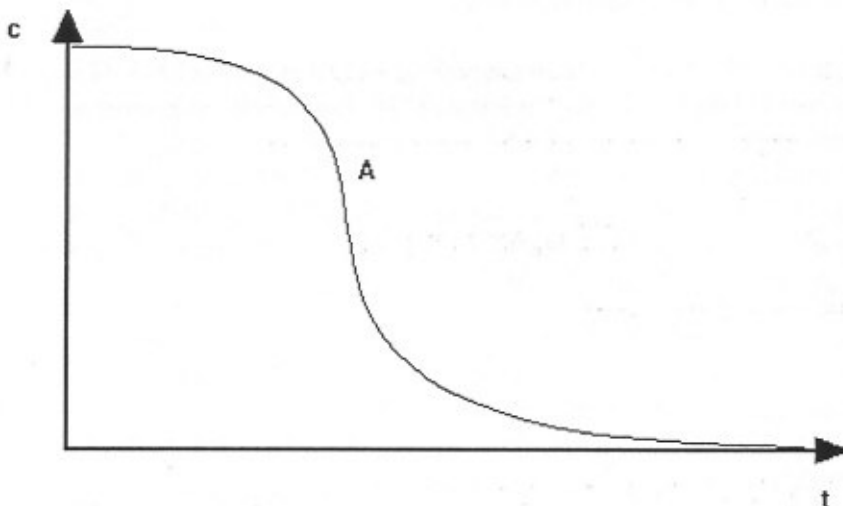
reakcióra, ahol B katalizálja A bomlását akkor a sebességi egyenlet egy lehetséges formája:

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

A katalizátor koncentrációja nem konstans, nem olvasztható be a sebességi együtthatóba.

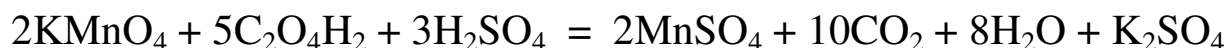
Az autokatalitikus reakciók egy inkubációs idő után felgyorsulnak. A reakció lassan ugyan, de például a jelen lévő szennyező anyagok hatására elindul, aztán a termék, a katalizátor, megjelenése után felgyorsul.

ÁBRA: RM. 8.8.



8.8. ábra Autokatalitikus reakció

Példa: Az oxálsav és a kálium-permanganát közötti reakció, melynek bruttó egyenlete:



A reakcióban a Mn^{2+} ionok vesznek részt katalizátorként.

A katalizátor fázisától függően beszélhetünk homogén és heterogén katalízisről.

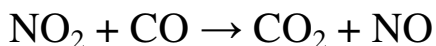
- Homogén katalízis

Ha a katalizátor azonos fázisban van a reaktánsokkal, homogén katalízisről beszélünk.

Példa:

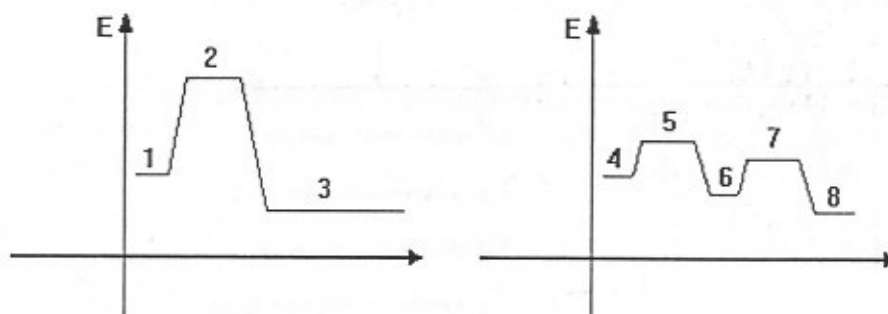


A katalizátor NO. A katalízis mechanizmusa:



A reakció vázlatos energia diagramja:

ÁBRA: RM 8.22.



1. Kiindulási anyagok[szén-monoxid és oxigén]
2. Átmeneti komplexum
3. Végeredmék[szén-dioxid]
4. Kiindulási anyagok[szén-monoxid és oxigén]
5. Az oxigén és a katalizátor által képzett átmeneti komplexum
6. A katalizátorral kapcsolódó oxigén[nitrogén-dioxid]
7. A nitrogén dioxid és a szén-monoxidból létrejövő átmeneti komplexum
8. Végeredmék[szén-dioxid]

A szerves kémiából jól ismert sav- vagy báziskatalízissal végbemenő reakciók is a homogén katalitikus reakciók közé tartoznak.

Savkatalízis esetén a szubsztrátum egy protont vesz fel. Példa: észterek szolvólízise, keto-enol tautomerizáció.

Báziskatalízis esetén a szubsztrátum ad le egy protont a katalizátornak. Példa: egyes izomerizációs, halogénezési reakciók.

- Heterogén katalízis

Ha a katalizátor egy másik fázisban van mint a reaktánsok, heterogén katalízisről beszélünk. Ld. heterogén reakciók kinetikája.

Oszcillációs reakciók

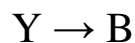
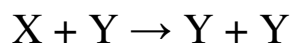
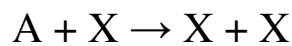
A reaktánsok, köztitermékek és termékek koncentrációja mind időben, mind térben periódikusan változnak.

Előfordulásuk iparban, biokémiai rendszerekben.

- Időbeli periodicitás a biológiában: szívműködés
- Térbeli periodicitás a biológiában: periódikus mintázatok kialakulása.

Egy egyszerű modell: A Lotka-Volterra mechanizmus

A kémiai reakciók:



A sebességi egyenletek:

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

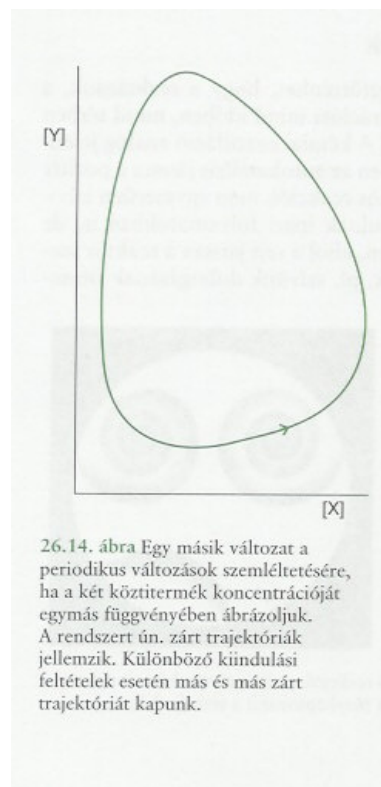
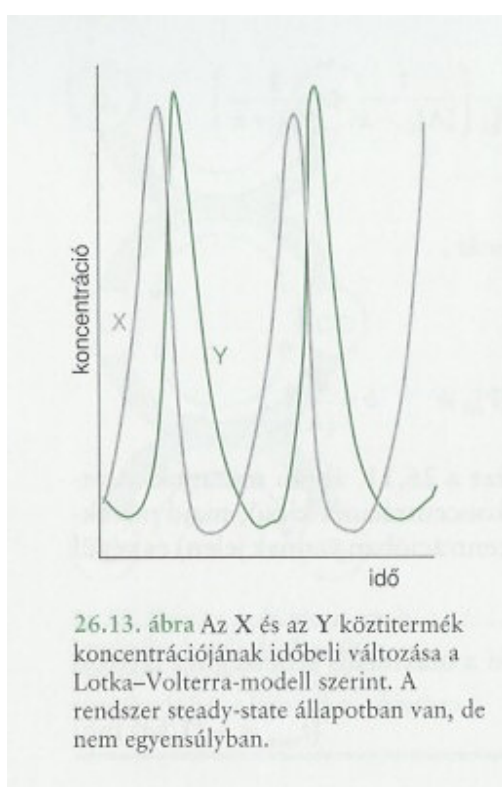
$$-\frac{d[X]}{dt} = k_2[X][Y]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_3[Y]$$

- Az első két reakció autokatalitikus.
- A anyag koncentrációja állandó. Ezt kívülről adagolással érjük el, vagy nagy feleslegben alkalmazzuk.
- B nem vesz részt a kinetikában.
- X és Y koncentrációja a változók.
- A differenciálegyenletek (általában numerikus) megoldása [X] és [Y] időbeli függvényét adja.

- Kvalitatív értelmezés:
 - Ha A-ból X keletkezik, akkor A átalakulása felgyorsul (autokatalízis), X koncentrációja megnő, A koncentrációja csökken.
 - A rendszerben kis mennyiségben lévő Y reagál X-szel, Y koncentrációja megnő, X koncentrációja csökken.
 - Ha X koncentrációja csökken, csökken az első reakció sebessége is, majd a másodiké is.
 - Ha a második sebessége lecsökkent, ismét lehetőség van X termelésére az első reakció által, s ezzel a ciklus kezdetén vagyunk.
 - Szemléltetés: koncentráció-idő görbék vagy koncentráció-koncentráció zárt görbék (trajektóriák).

ÁBRA: Atkins 26.13., 26.14.

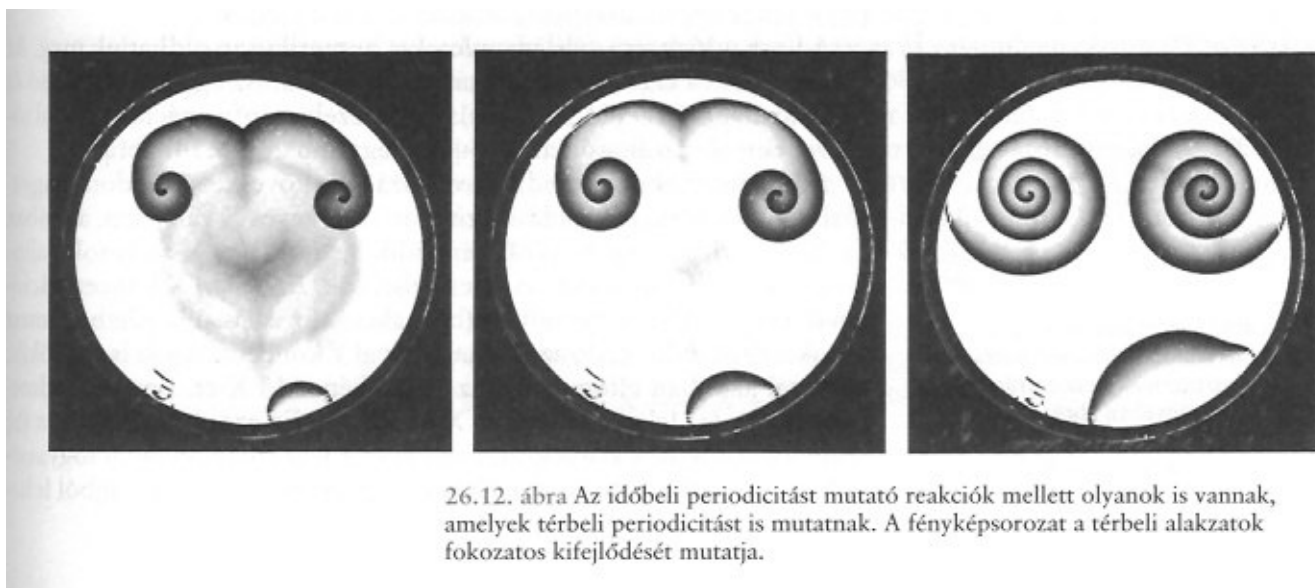


További modellek:

- brüsszelátor modell
- oregonátor modell

Térbeli mintázatképződés, állóhullámok akkor jönnek létre, ha a reakcióban részt vevő anyagok diffúziós együtthatója különböző.

ÁBRA: Atkins 26.12



Láncreakciók

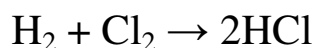
Ha egy reakciórendszerben az egyik reakciólépésben keletkező köztitermék egy következő reakcióban újabb reaktív köztiterméket hoz létre, akkor láncreakcióról, láncreakcióról beszélünk.

A láncreakciók szerkezete:

- lánccindító lépés (termolízis vagy fotolízis révén): lánccindító köztitermékek keletkezése
- láncterjedő lépés(ek): a lánccindító köztitermék új lánccindító köztiterméket hoz létre
- lánccelágazó lépés: a lánccindító köztitermék több új lánccindító köztiterméket hoz létre
- késleltető (retardációs) lépés: a lánccindító köztitermék reakciója egy korábban képződött termék molekulával
- láncclezáró (lánccletörő) lépések: lánccindítók rekombinációja
- inhibíciós lépés: inhibitor elvonja a lánccindítót, például az edény fala a gyök típusú lánccindítókat.

Példák:

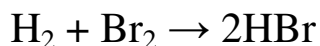
1. klórdurranógáz, kék fény inicializálásával



$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k \frac{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{3/2}}{[\text{Cl}_2] + k'[\text{HCl}]}$$

lépés	E^\ddagger odafelé/ $\text{kJ}\times\text{mol}^{-1}$	E^\ddagger visszafelé/ $\text{kJ}\times\text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ}\times\text{mol}^{-1}$
$\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^\bullet$	fotodisszociáció		
$\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^\bullet$	25	21	4
$\text{H}^\bullet + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^\bullet$	11	199	-188
$\text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2$	lánccletörő lépés		
$\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$	lánccletörő lépés		
$\text{H}^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{HCl}$	lánccletörő lépés		

2. hidrogén-bromid képződése

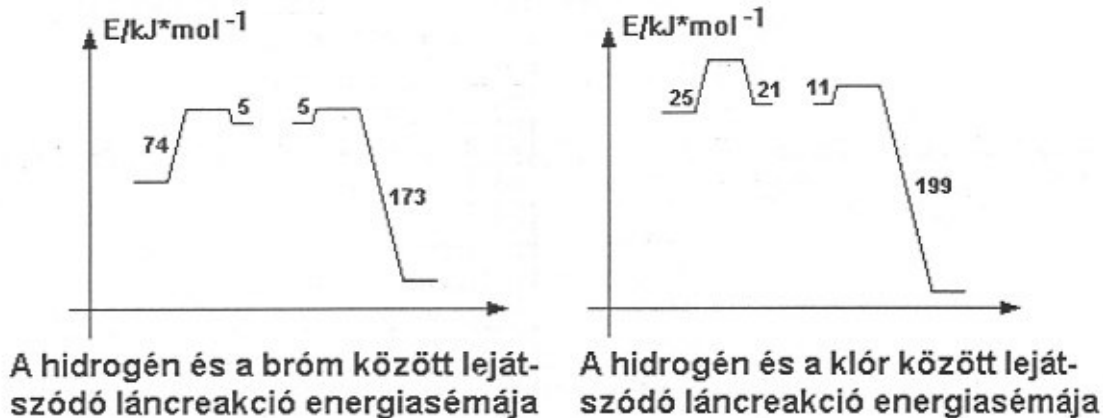


$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}$$

sorszám	lépés	E^\ddagger odafelé/ $\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$	E^\ddagger visszafelé/ $\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$
1	$\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^\bullet$	193	0	193
2	$\text{Br}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}^\bullet$	74	5	69
3	$\text{H}^\bullet + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}^\bullet$	5	173	-188
4	$\text{H}^\bullet + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}^\bullet$	retardációt előidéző lépés		
5	$\text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Br}_2$	láncletörő lépés		
6	$\text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2$	láncletörő lépés		
7	$\text{H}^\bullet + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{HBr}$	láncletörő lépés		

A két reakció energia diagramja:

ÁBRA: RM 8.24.



A Bodenstein elv használatának segítségével (a hidrogén- és brómatomokra) a táblázatbeli reakciókat figyelembe véve levezethető a kísérleti sebességi egyenlet! Ld. Atkins és RM jegyzet. Hasonlóképp zajlik a hidrogén-klorid képződése, a hidrogén-jodidé azonban egy egyszerű bimolekulás mechanizmus szerint játszódik le.

3. oxigén- és hidrogénmolekulák reakciója vízzé (durranógáz)

lépés	
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}\cdot$	láncindítás
$\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot + \cdot\text{O}\cdot$	láncelágazás
$\cdot\text{O}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}\cdot$	láncelágazás
$\text{HO}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot$	láncvivő lépés
$\text{HO}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	lánczáró lépés
$\text{H}\cdot + \text{fal} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	lánczáró lépés

Láncreakciók jellemzésére alkalmazott mennyiségek:

1. lánchossz= termékmolekulák száma/láncindító lépések száma
2. elágazási tényező = termék láncvivők száma/kiindulási láncvivők száma

Lánchossz az 1. és 2. példában 10^6 nagyságrendű, míg az elágazási tényező 1. A durranógáz esetén az elágazási tényező nagyobb mint 1.

A láncelágazások jelentősen felgyorsítják a reakciókat, robbanásokhoz vezethetnek.

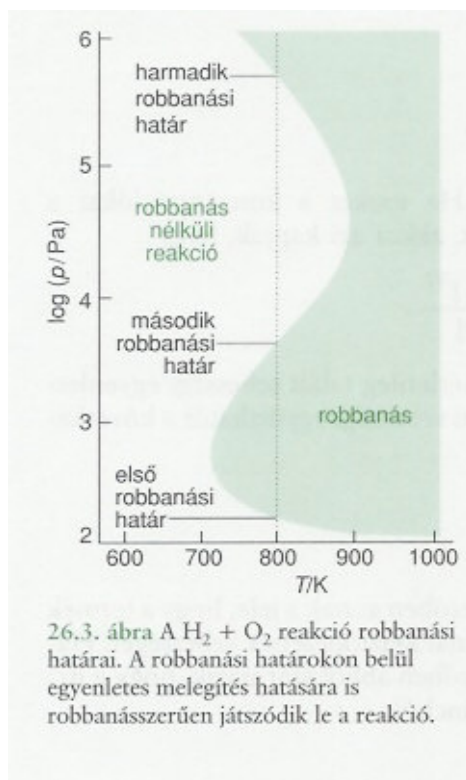
Láncreakciók – robbanások

Alaptípusai:

- lánicrobbanás: a láncvivő gyökök számának ugrásszerű növekedése miatt bekövetkező ugrásszerű reakció felgyorsulás.
- termikus robbanás: exoterm reakciók esetében a képződő hő miatt a reakciósebesség ugrásszerűen megnövekszik.

A robbanások bekövetkezése függ a rendszer hőmérsékletétől és nyomásától. A robbanási tartományok p - T diagramban ábrázolhatjuk. Ez a Semjonov-diagram.

ÁBRA: Atkins. 26.3.



- kis nyomásokon, kis hőmérsékleteken a reakció egyenletes sebességgel zajlik (pl. láncvívők hatástalanná válhatnak a falhatás miatt)
- adott hőmérsékleten a nyomás emelésével a rendszer eléri az első robbanási határt (a láncvívők a fal elérése előtt újabb láncvívővel találkoznak, majd a lánc elágazik ...)
- a reakció újra egyenletes sebességgel zajlik a második robbanási határ fölött a hármas ütközések növekvő gyakorisága miatt: a gyökök a gázmolekulákkal nem-elágazó reakciókban vesznek részt:
$$\text{A} + \text{B}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{C}\cdot + \text{M}$$
- még nagyobb nyomásokon eljutunk a harmadik robbanási határhoz, a termikus robbanás határához. Ez a határ már az egyenes lánccú láncreakcióknál, sőt a nem-láncreakciós mechanizmusú homogén gázfázisú reakcióknál is előfordulhat. Oka: az exoterm reakcióban keletkező hő nem tud eltávozni a rendszerből.

Néhány további fogalom:

Lángok: olyan robbanások, ahol a reagáló gázok egy lokalizált reakciózónában találkoznak. Tulajdonképpen álló robbanások jönnek létre.

Nyomáshullámok: a láng terjedését gáztömegek mozgása kísérheti, ami térben terjedő kompressziós és expanziós folyamatok keletkezésével jár.

Közönséges robbanás: a nyomáshullám terjedési sebessége néhány m/s.

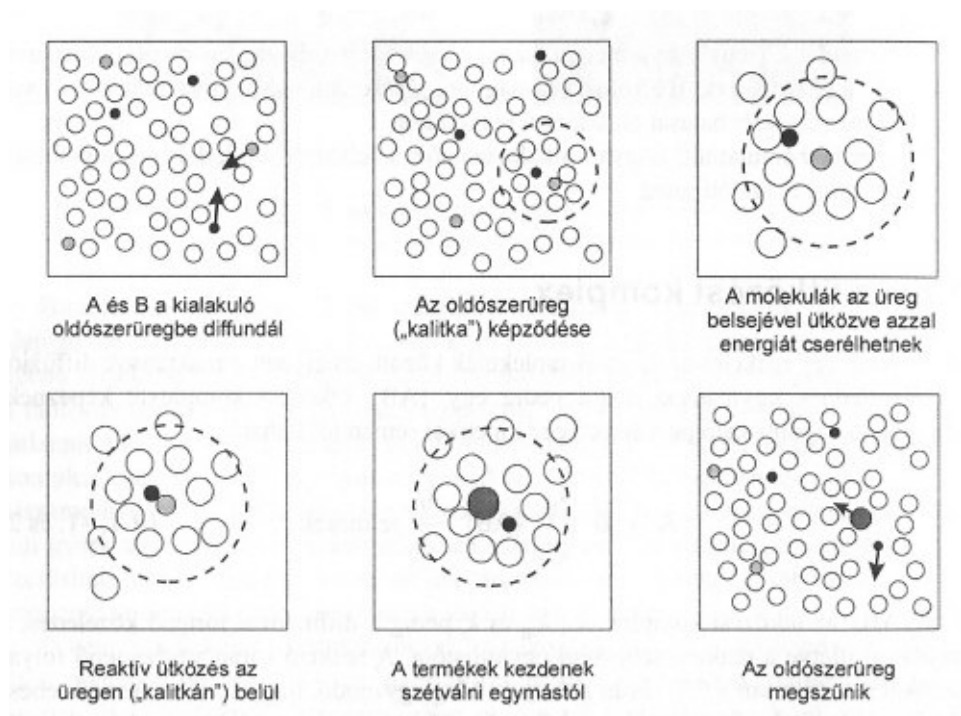
Oldatfázisban lejátszódó reakciók

A reakciók találkozási módjai jelentősen különböznek a gázfázistól.

1. ütközési szám jóval kisebb mint gázfázisban
2. ha találkoznak a reaktánsok, több időt töltenek egymás közelében
3. kalitkahatás: ha a reaktánsok az oldószer-molekulák jelenléte miatt tartózkodnak egymás hatáskörében.
4. az aktiválási energiák (potenciálfelületek) is jelentősen eltérnek a reaktáns – oldószer asszociációs komplexek kialakulása miatt.

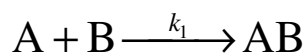
Oldatreakciók során lejátszódó reakciók sematikus ábrázolás

ÁBRA: Pilling-Seakins 6.2.



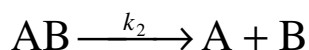
Egyszerű kinetikai modell

Tételezzük fel egy ütközési komplex képződését, melyre másodrendű a sebességi egyenlet.



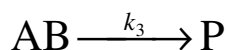
$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1[A][B]$$

Az ütközési komplex bomlására és a komplexnek terméké váló átalakulására tételezzünk fel pszeudoelsőrendű folyamatokat:



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

és



$$\frac{d[AB]}{dt} = -k_3[AB].$$

Számítsuk ki AB komplex steady-state koncentrációját!

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[AB] - k_3[AB] \approx 0.$$

Azaz

$$[AB] = \frac{k_1[A][B]}{k_2 + k_3}.$$

A termék képződésének sebessége

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[AB] = \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2 + k_3} = k[A][B],$$

ahol

$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}.$$

A sebességi egyenlet két határesetét különböztetjük meg.

1. Ha az AB részecskék szétválási sebessége sokkal kisebb mint a terméké alakulás sebessége, azaz $k_2 \ll k_3$. Ekkor $k=k_1$.

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2 + k_3} = k_1 [A][B]$$

Ezek a diffúziógátolt reakciók. Ugyanis a reakció sebességét A és B diffúziójának sebessége szabja meg. Mivel gyökök, atomok rekombinációja nem igényel aktiválási energiát, ezért a gyökök egyesülése diffúziógátolt folyamat. A reakció sebességi állandója kiszámítható a reaktánsok diffúziós együtthatói ismeretében.

2. Ha az AB részecskék reakciója számottevő aktiválási energiát igényel, azaz, $k_2 \gg k_3$. Ekkor $k = \frac{k_1 k_3}{k_2}$. Ez az előegyensúly esete.

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2} = k_3 K [A][B]$$

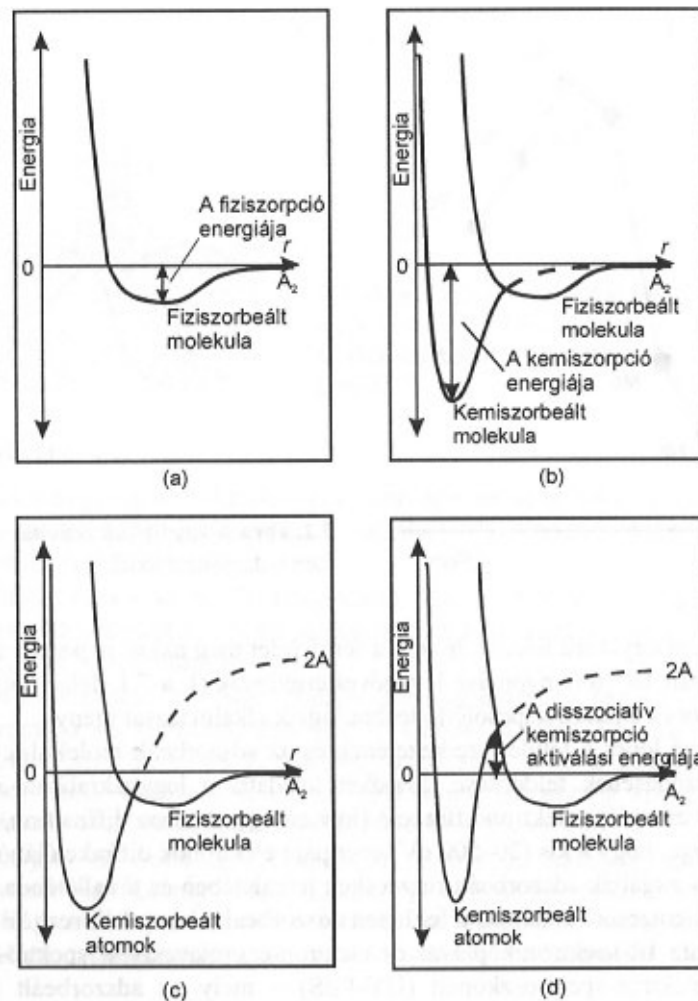
Ezek az energiagátolt reakciók.

Felületi reakciók kinetikája

- heterogén reakciók határfelületeken játszódnak le
- sok reakciót katalizálnak szilárd anyagok, ezek határfelületén zajlik a reakció
- ipari jelentősége óriási

A felületen adszorbeált részecskék energetikája, szerkezete

ÁBRA: Pilling-Seakins 7.1.



7.1. ábra (a) Fiziszorpció. (b) Nemaktivált kemiszorpció. Lehet aktiválási gát a fiziszorbeált és kemiszorbeált állapotok között. (c) Nemaktivált disszociatív kemiszorpció: az A-A kötés felbontásához szükséges energiát a fiziszorpció energiája szolgáltatja. (d) Aktivált disszociatív kemiszorpció.

Felületen lejátszódó reakciók lépései:

- reaktánsok diffúziója a felülethez
- adszorpció
- kémiai reakció
- deszorpció
- termékek távozása a felületről

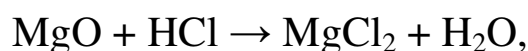
esetleges további lépések:

- nukleáció
- kristálynövekedés
- hőelvonás

Két esetet vizsgálunk meg részletesebben.

1. Oldatokban általában a diffúzió a sebesség-meghatározó lépés.

Példa:



mely oldatfázisban a MgO felületén játszódik le. Fick I. törvényét felírva:

$$\frac{dc}{dt} = -DA \frac{dc}{dx}.$$

Az egyenletet egyszerűsítjük, annak feltételezésével, hogy létezik egy δ vastagságú oldatréteg a szilárd fázis felületén melyben a HCl koncentrációja a tömbfázisbeli [HCl] koncentrációról nullára csökken éppen a felületnél.

Ezért

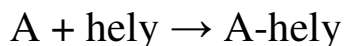
$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = -DA \frac{[\text{HCl}]}{\delta} = -\frac{DA}{\delta} [\text{HCl}],$$

vagyis elsőrendű kinetikát észlelünk.

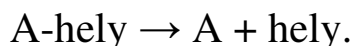
A reakciósebesség hőmérsékletfüggését a diffúziós együttható hőmérsékletfüggése szabja meg, mely szintén Arrhenius-típusú összefüggést szolgáltat.

2. Gázok esetén a felületi reakció a sebesség-meghatározó lépés. Gázokban a diffúzió ugyanis sokkal gyorsabb mint folyadékokban.

Azonban először vizsgáljuk meg az adszorpciós-deszorpciós sebességeket. Az adszorpció egyenlete:



A deszorpció egyenlete:



A sebességeket a felületi borítottsággal (θ) írjuk fel.

Felületi borítottság = elfoglalt adszorpciós helyek száma/összes adszorpciós helyek száma (N)

Az adszorpció sebessége:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1 p N (1 - \theta)$$

A deszorpció sebessége:

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_2 N \theta.$$

Egyensúlyban a két sebesség azonos, aminek alapján a felületi borítottságot kiszámítva a Langmuir-izotermához jutunk.

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp},$$

vagy

$$Kp = \frac{\theta}{1 - \theta},$$

ahol K az adszorpció és a deszorpció sebességi állandóinak aránya.

Ha tehát a felületi kémiai reakció a leglátványosabb folyamat, akkor a reakciósebesség a felületi borítottságtól függ. Unimolekulás reakciónál:

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = k\theta$$

Beírva θ -t a Langmuir izotermából (mind a számlálót, mind a nevezőt osztjuk K -val):

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = k \frac{p}{K^{-1} + p}.$$

Ha $K^{-1} \ll p$ akkor

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = k,$$

azaz, a reakció sebessége nem függ a felületi telítettségtől, a reakció nulladrendű lesz. Példa: foszfin bomlása izzó wolframszálon.

A másik határesetben ($K^{-1} \gg p$) a felületi borítottság egyenesen arányos a nyomással, s így

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = kKp,$$

azaz a folyamat elsőrendű lesz.

A két eset között a Freundlich-izoterma használatos:

$$\theta = K\sqrt{p},$$

s ebből

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = kK\sqrt{p}.$$

Bimolekulás felületi reakcióknál a reakció sebességi egyenlete:

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = k\theta_A\theta_B,$$

s a felületi borítottság nyomásfüggését mindkét reaktánsra külön-külön meg kell vizsgálni.

Nem termikus aktiválású folyamatok: fotokémia

A reakció végbemeneteléhez szükséges energiát nem a termikus energia, azaz nem a részecskék ütközése, hőmozgása okozza.

Energiaforrás: fény, vagy más nagy energiájú foton, pl. radioaktív sugárzásból.

A fotokémiai reakció feltétele: az illető molekula legyen képes fotont abszorbeálni. Ennek feltétele, hogy a molekulának legyen olyan betöltött állapota, melynek gerjesztéséhez éppen a foton energiájával egyező energia szükséges. A kvantummechanika további korlátozásokat is felállít az egyes gerjesztési típusokra, ezeket kiválasztási szabályoknak nevezzük.

A foton energiája:

$$E = h\nu,$$

ahol

$$\nu = \frac{c}{\lambda}.$$

h : Plack-állandó

ν : frekvencia

c : fény terjedési sebessége vákuumban

λ : hullámhossz

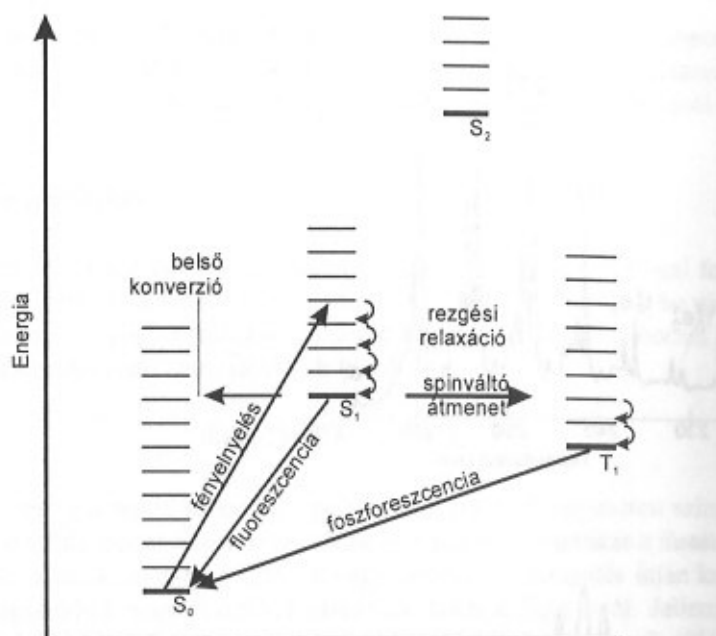
A fény energiatartományai:

- $\lambda = 100 - 400$ nm (UV)
- $\lambda = 400 - 1000$ nm (látható)
- $\lambda = 1 - 100$ μ m (IR)

A fény elnyelésének fenomenologikus leírását a Lambert-Beer törvény adja.

A fény hatására a molekulákban történő változások vázlatja a Jablonski-diagram.

ÁBRA: Pilling-Seakins 12.1, Atkins 26.1



12.1. ábra Sokatomos molekula különböző elektronállapotait összekötő folyamatokat bemutató vázlatrajz. Ezt a fajta ábrát nevezik Jablonski-diagramnak.

26.1. táblázat Fotokémiai folyamatok[†]

Primer abszorpció $S \rightarrow S^*$

Ezt rotációs vagy vibrációs relaxáció követi

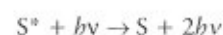
Fizikai folyamatok

Fluoreszcencia: $S^* \rightarrow S + h\nu$

Ütközésindukált emisszió:



Stimulált emisszió:

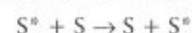


Spinváltozó átmenet (intersystem crossing, ISC): $S^* \rightarrow T^*$

Foszforeszcencia: $T^* \rightarrow S + h\nu$

Belső átalakulás (internal conversion, IC) $S^* \rightarrow S'$

Szingulett elektron energiaátadás:

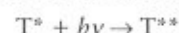


Energiahalmozódás: $S^* + S^* \rightarrow S^{**} + S$

Triplett elektron energiaátadás:



Triplett-triplett fényelnyelés:



Ionizáció

Penning-ionizáció:



Disszociatív ionizáció:



Ütközési ionizáció:



Asszociatív ionizáció:



Kémiai folyamatok

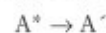
Disszociáció: $A-B^* \rightarrow A + B$

Addíció vagy beékelődés: $A^* + B \rightarrow AB$

Lehasítás vagy fragmentáció:



Izomerizáció:



Disszociatív gerjesztés:



[†]A táblázatban S szingulett állapotot, T triplett állapotot jelent, míg A, B és M egyéb reakció-partnerek.

A fotokémiai kinetika legfontosabb fogalma a kvantumhasznosítási tényező.

Kvantumhasznosítási tényező (φ) = a folyamatban részt vevő gerjesztett molekulák száma/az elnyelt fotonok száma

vagy

Kvantumhasznosítási tényező (φ) = termék molekulák száma/ az elnyelt fotonok száma

Néhány folyamat:

- Valódi fotokémiai folyamatok

Példa: az ezüst-bromid bomlása.

- Aktiválás

Példa: klórmolekulák homolitikus disszociációja kék fény hatására, majd az azt követő láncreakció hidrogénmolekulákkal. $\varphi \approx 10^6$

- Szenzibilizáció

A szenzibilizátor részecske felveszi a foton energiáját, és képes azt más részecskének átadni. Ebben az értelemben fotokémiai katalizátor.

- Lumineszcencia

Fluoreszcencia, foszforeszcencia

- Fotoszintézis

Glükóz szintézise fény hatására szén-dioxidból és vízből.

- Hidrogén-jodid bomlása

Ezen példák részleteit ld. a Riedel Miklós jegyzetben.

Fázisátalakulások sebessége

Párolgás és lecsapódás sebessége

Forrás sebessége

Olvadás sebessége

Oldódás sebessége

Kristályosodás sebessége

Megfontolások, levezetések ld. Riedel M. jegyzet!