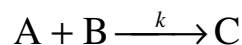


ELEMI REAKCIÓK – MOLEKULÁRIS MODELLEK

Az ütközési elmélet

- Gázfázisú, bimolekulás reakciók leírása
- kémiai reakció feltétele az ütközés
 - o az ütközések számát ki kell számítani
- nem minden ütközés vezet reakcióhoz
 - o reakció energetikai feltételét meg kell vizsgálni
 - o az ütközés geometriáját figyelembe kell venni

A reakció egyenlete:



A sebességi egyenlet:

$$\frac{dc_C}{dt} = kc_Ac_B$$

Hogyan számítható a reakciósebességi együttható?

Tételezzük fel, hogy a reakciósebesség egyenesen arányos az ütközések számával (Z_{AB}), egy faktoral, mely megadja azon ütközések arányát, melyek elegendő energiával rendelkeznek ahhoz, hogy az ütközés kémiai reakcióhoz vezessen (P) és egy geometriai faktoral, mely figyelembe veszi az ütközések geometriáját (f):

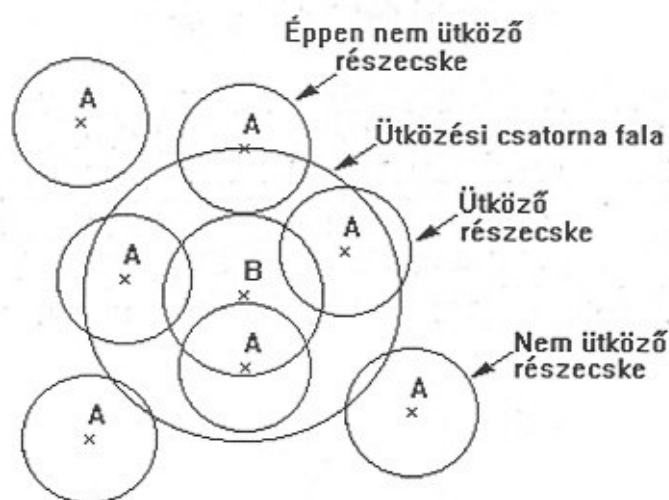
$$\frac{dc_C}{dt} = Z_{AB}Pf .$$

Az ütközések száma:

- egyetlen B részecske ütközéseinek száma
 - o arányos A részecskeszám-sűrűségével
 - o arányos A és B molekulák relatív sebességével
 - o arányos az ütközési csatorna alapterületével

- az ütközési csatorna, egy B molekula körül.

ÁBRA RM. 8.14.



Az ütközési csatorna keresztmetszete

- Ütközési csatorna: az a henger, melyen belül ütközés történik Δt idő alatt.
- A henger térfogata: $(r_A + r_B)^2 \pi \bar{v} \Delta t$, ahol \bar{v} a Maxwell-Boltzmann sebességeloszlás átlagsebessége, r_A és r_B a reagáló részecskék effektív (!) sugara.

- $\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{\infty} 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^3 e^{-Mv^2/2RT} dv = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$

- Pontosabban, mivel relatív mozgásról van szó:

- $\bar{v} = \left(\frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2}$, ahol $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$, a redukált tömeg.

- A kifejezésből a henger alapját ütközési hatáskeresztmetszetnek nevezzük: $\sigma = (r_A + r_B)^2 \pi$.

- Egy B molekula ütközéseinek száma (az ütközési csatornában hány A molekula található) A részecskeszám koncentrációjából, C_A , számítható:

$$Z_B = (r_A + r_B)^2 \pi \bar{v} \Delta t C_A = \sigma \left(\frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \Delta t C_A$$

- N_B darab B molekula egységnyi időre és térfogatra eső A-B ütközéseinek száma:

$$Z_{AB} = \frac{\sigma \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} C_A \bar{N}_B}{V} = \sigma \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} C_A C_B$$

- Mivel a részecskeszám-koncentráció kifejezhető az Avogadro-állandó és az anyagmennyiség-koncentráció szorzataként ($C_A = N_A c_A$):

$$Z_{AB} = N_A^2 \sigma \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} c_A c_B$$

- Az ütközések számát nem darabban, hanem mólbán számolva:

$$Z_{AB} = N_A \sigma \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} c_A c_B$$

Az energetikai faktor: azon ütközések aránya, melyek elegendő energiával rendelkeznek ahhoz, hogy az ütközés kémiai reakcióhoz vezessen. Ezt (megfelelő levezetés után) a Boltzmann-faktor fejezi ki:

$$P = \exp \left(- \frac{\Delta E^\ddagger}{RT} \right).$$

Sztérikus faktor: azon ütközések aránya melyek orientációja reakcióhoz vezet!



A reakciósebesség (beírva a sztérikus faktort is):

$$\frac{dc_C}{dt} = N_A \sigma \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} c_A c_B \exp \left(- \frac{\Delta E^\ddagger}{RT} \right) f = f \sigma N_A \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{\Delta E^\ddagger}{RT} \right) c_A c_B.$$

A reakciósebességi együttható:

$$k = f \sigma N_A \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{\Delta E^\ddagger}{RT} \right).$$

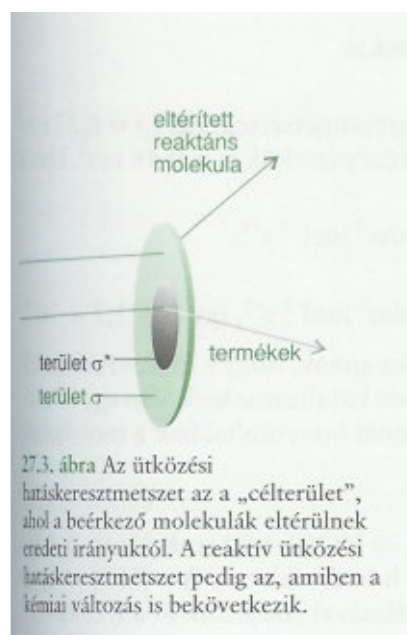
Diszkusszió:

1. Hőmérsékletfüggés!
2. Hatáskeresztmetszet: egy effektív felület, melyen belül ütközés történik. A geometriai orientációt is figyelembe vevő hatáskeresztmetszetet reaktív hatáskeresztmetszetnek nevezhetjük:

$$\sigma^* = f\sigma$$

Értelmezése:

ÁBRA: Atkins 27.3. ábra



Néhány adat (a táblázat P -je a fenti f -nek felel meg):

Atkins 27.1 táblázat

27.1. táblázat Gázreakciók Arrhenius-paramétereit*

	$A/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$		$E_a/(\text{kJ mol}^{-1})$	P
	Kísérlet	Elmélet		
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + 2\text{Cl}$	$9,4 \times 10^9$	$5,9 \times 10^{10}$	102,0	0,16
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$6,3 \times 10^7$	$2,5 \times 10^{10}$	0,0	$2,5 \times 10^{-3}$
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1,24 \times 10^6$	$7,3 \times 10^{11}$	180,0	$1,7 \times 10^{-6}$
$\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	$1,0 \times 10^{12}$	$2,1 \times 10^{11}$	0,0	4,8

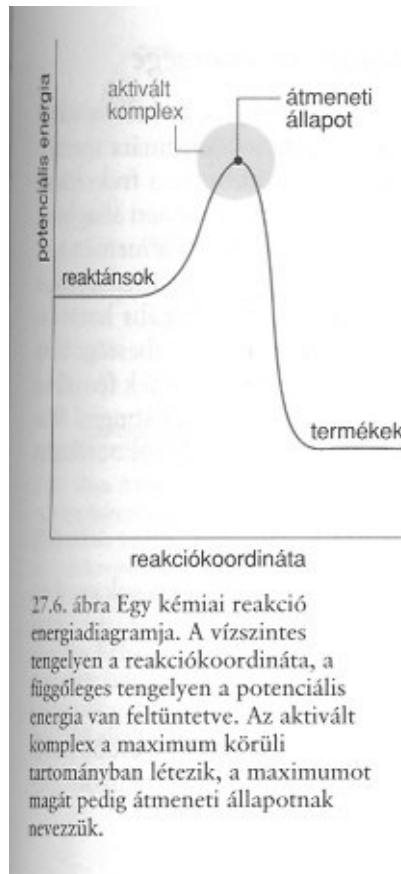
* További adatok a könyv végén, az *Adatok* c. szakaszban találhatóak.

3. Irányított molekulanyalábokat használó reaktív szórás kísérletekkel a fenti paraméterek mérhetőek!

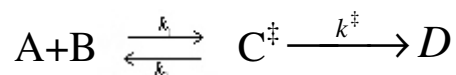
Átmeneti állapot elmélet

- általános, nemcsak gázfázisú reakciókra vonatkozó elmélet
- egyik alapja az aktivált komplexum (átmeneti állapot) létrejöttének feltételezése:

ÁBRA: Atkins 27.6



- Az elmélet elemi levezetése egy konzekutív gyors előegyensúly + lassú bomlási reakció reakciórendszert tételez fel.



$$k_1, k_2 \gg k^\ddagger$$

- o Előegyensúlyt feltételezve:

$$\frac{k_1}{k_2} = K^\ddagger$$

- A fenti reakció esetén másodrendű kinetikát észlelünk:

$$\frac{dc_{D,t}}{dt} = \frac{k_1 k^\ddagger}{k_2} c_{A,ES} c_{B,ES} \approx \frac{k_1 k^\ddagger}{k_2} c_A c_B = K^\ddagger k^\ddagger c_A c_B$$

- A reakció sebességi együtthatója tehát:

$$k = K^\ddagger k^\ddagger$$

- A sebességi együtthatót meghatározó két tényező közül vizsgáljuk először az aktivált komplex bomlási sebességét!

- Az aktivált komplexnek át kell haladnia az átmeneti állapoton.
- Az átmeneti állapotban a rendszer az ún. reakciókoordináta mentén jut keresztül.
- A reakciókoordináta egy olyan nukleáris mozgási módus, mely a kiindulási anyagok potenciális energia völgyét összeköti a termékek potenciális energia völgyével. Dimenziója: hosszúság.
- Mindjárt lesznek potenciális energia felületek!
- Legyen ez a módus egy imagináris frekvenciával (ν^\ddagger) jellemezhető!
- A komplex szétesési sebessége a bomlási frekvenciával legyen arányos!

$$k^\ddagger = \kappa \nu^\ddagger$$

- κ az ún. transzmissziós tényező, értéke jó közelítéssel 1.
- Az előegyensúly egyensúlyi állandóját statisztikus termodinamikai megfontolások alapján kaphatjuk meg.
 - A statisztikus termodinamika szerint egy reakció egyensúlyi állandója kifejezhető a reakcióban részt vevő molekulák állapotösszegéből.

- Mivel az állapotösszeg az egyes nukleáris módusok állapotösszegeinek szorzataként írható fel, a reakciókoordinátának megfelelő állapotösszeg kiemelhető, és így írható:

$$K^\ddagger = \frac{k_B T}{h \nu^\ddagger} \bar{K}$$

- \bar{K} a reakciókoordináta állapotösszegének kiemelése után maradt „csonka” egyensúlyi állandó, q állapotösszegekkel:

$$\bar{K} = \left(\frac{RT}{p^\circ} \right) \left(\frac{N_A \bar{q}_{C^\ddagger}^\circ}{q_A^\circ q_B^\circ} \right) \exp\left(\frac{-\Delta E_0}{RT} \right)$$

- Az aktiválási energia az átmeneti komplex és a kiindulási anyagok zérusponti energiáinak különbsége:

$$\Delta E_0 = E_0(C^\ddagger) - E_0(A) - E_0(B)$$

- A reakciósebességi együttható tehát:

$$k = K^\ddagger k^\ddagger = \frac{k_B T}{h \nu^\ddagger} \bar{K} \kappa \nu^\ddagger = \kappa \frac{k_B T}{h} \bar{K} = \kappa \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{p^\circ} \right) \left(\frac{N_A \bar{q}_{C^\ddagger}^\circ}{q_A^\circ q_B^\circ} \right) \exp\left(\frac{-\Delta E_0}{RT} \right)$$

- Óriási eredmény! Elvileg ugyanis számítható!

- Arrhenius-típusú hőmérsékletfüggése van!

- A $K^\ddagger = \frac{k_B T}{h \nu^\ddagger} \bar{K}$ összefüggés termodinamikai szempontból is diszkutálható!

- Mivel \bar{K} a koncentrációkkal kifejezett gyakorlati egyensúlyi állandó, áttérünk a termodinamikai egyensúlyi állandó használatára:

$$\bar{K} = \left(\frac{RT}{p^\circ} \right) K$$

- Mivel az aktivált komplex egyensúlyi állandója kifejezhető az aktiválási szabadentalpia, s ebből következésképp az aktiválási entalpia és az aktiválási entrópia segítségével:

$$-RT \ln K = \Delta_r G^{\ddagger} = \Delta_r H^{\ddagger} - T\Delta_r S^{\ddagger}.$$

- Átalakítással (ha a κ állandóról feltételezzük, hogy egyensúlyi állandóként kezelhető):

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^{\ddagger}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta_r S^{\ddagger}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta_r H^{\ddagger}}{RT}\right)$$

- Behelyettesítve az átmeneti komplex egyensúlyi állandójába:

$$K = \exp\left(\frac{\Delta_r S^{\ddagger}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta_r H^{\ddagger}}{RT}\right)$$

- A reakciósebességi együttható tehát:

$$k = K^{\ddagger} k^{\ddagger} = \kappa \frac{k_B T}{h} \bar{K} = \kappa \left(\frac{k_B T}{h}\right) \left(\frac{RT}{p^\circ}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r S^{\ddagger}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta_r H^{\ddagger}}{RT}\right)$$

- Kondenzált fázisokban az aktiválási entalpia közelítőleg egyenlő az aktiválási belső energiával ...
- A reakciósebességi állandó alakjából azonosíthatók az Arrhenius-paraméterek!
- Az aktiválási entrópia *általában* negatív, az aktiválási energia pozitív.
- Megjegyzés: Az aktiválási energia általános definíciója szerint:

$$E_a = RT^2 (\partial \ln k / \partial T)$$

Potenciálfelületek

A kémiai reakciók lejátszódása értelmezésének legfontosabb eszköze a potenciális energia felületek megszerkesztése, kiszámítása.

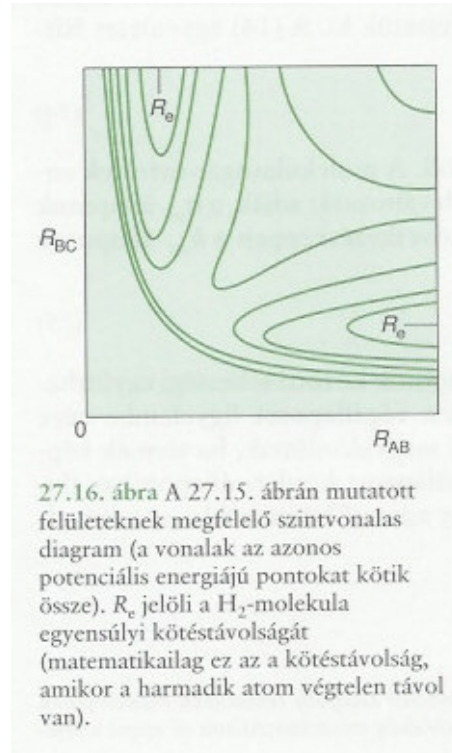
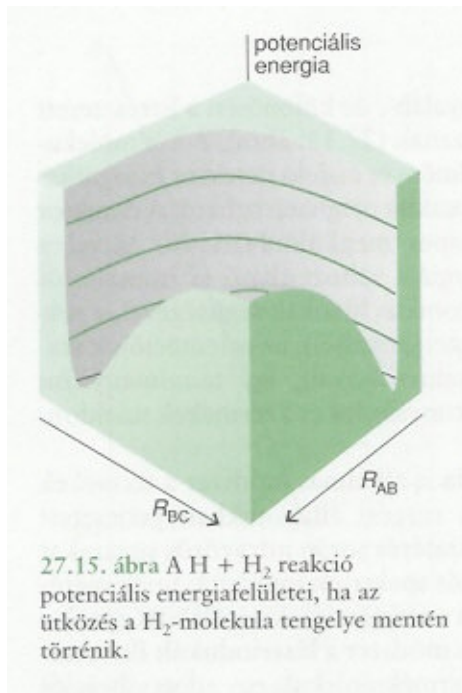
Mi is a potenciális energia felület?

- Kvantummechanika segítségével számítható. A elektronikus Schrödinger egyenlet megoldásai adott mag-elrendeződés (konfiguráció) mellett adják a potenciális energia felület egy pontját.
- Különböző konfigurációk mellett megoldott Schrödinger egyenlet megoldásai feszítik ki a potenciálfelületeket.
- Implicit feltevés: az elektronok mozgása sokkal gyorsabb a magokénál, így szétválasztható a kezelésük.
- A potenciálfelület tehát a nukleáris konfiguráció függvénye.
- N db atomnál, $3N-6$ változó írja le a rendszer belső mozgását.
- Ha két molekula ütközik, az egymástól való távolság és relatív orientáció függvényében számítható ki a potenciálfelület.
- Szemléltetése csak 2 szabadsági foknál lehetséges egyszerűen, térbeli koordináta-rendszerben!

Egyszerű példa: $A + BC \rightarrow AB + C$ reakció potenciálfelülete kollineáris ütközésnél.

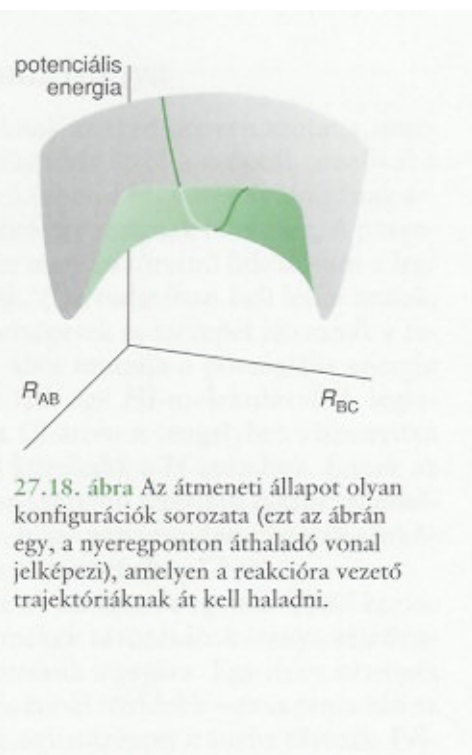
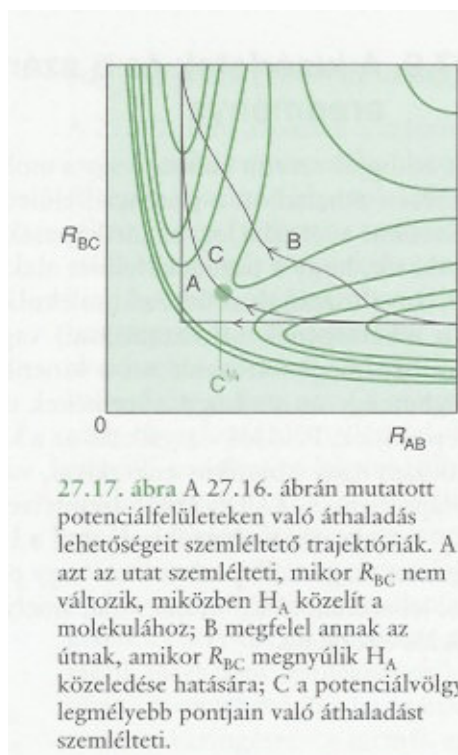
- Két szabadsági fok: r_{AB} , r_{BC} .
- Adott r_{AB} , r_{BC} értéknél (lineáris elrendeződés mellett) megoldjuk a Schrödinger-egyenletet.
- Az adott r_{AB} , r_{BC} értékhez a harmadik dimenzióban ábrázoljuk az energia értékét. Ez a reakció potenciálfelülete. A potenciálfelület két dimenzióban is ábrázolható szintvonalas ábraként.
- A rendszer aktuális állapotát egyetlen pont jelzi az ábrán.

ÁBRA: Atkins 27.15, 27.16



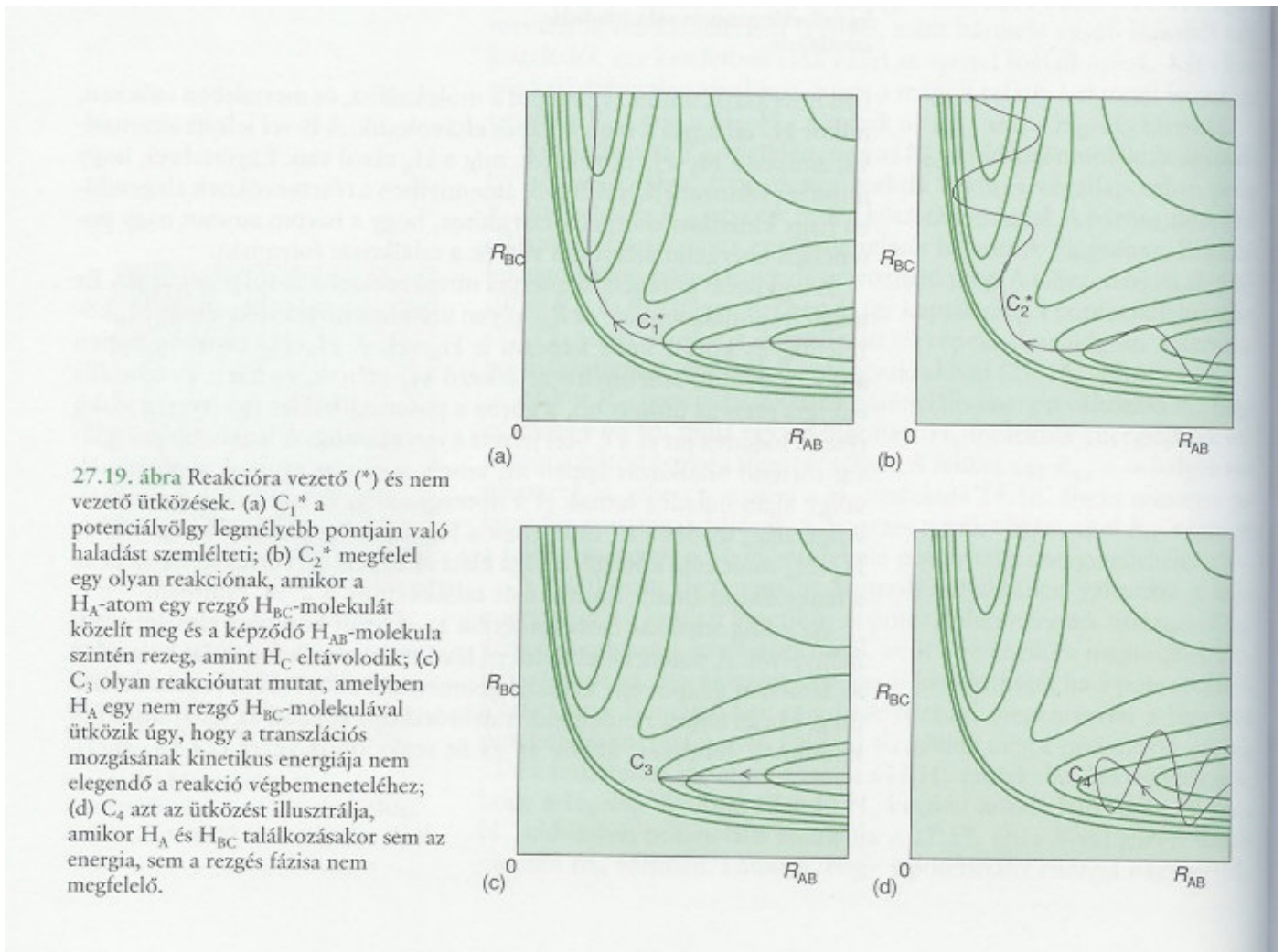
- A potenciálfelület jellemzői: reaktánsok völgye, termékek völgye, átmeneti állapot.
- Átmeneti állapot: nyeregpont. A felület minden irányból konvex, kivéve egyet!

ÁBRA: Atkins 27.17, 27.18



- A rendszerben lezajló ütközést a rendszer által az ütközés során felvett állapotokat összekötő görbe, a trajektória, reprezentálja a potenciálfelületen. Ezt jelenti a potenciál felületen történő „haladás”.
- A potenciálfelületeken klasszikus vagy kvantummechanika segítségével kiszámíthatóak a rendszer trajektóriái, amelyek összessége magát az ütközést reprezentálja. Ehhez ismerni kell a reaktánsok kiindulási tulajdonságait.
- Néhány klasszikus trajektória: reakcióra vezető és nem vezető ütközések.

ÁBRA: Atkins 27.19



- A reakciókoordináta a reaktáns völgyet a termékvölgygel összekötő mozgás koordinátája. Általában két dimenzióban, egyszerűsítve ábrázoljuk.
- A potenciálfelületek lehetőséget nyújtanak az átmeneti állapot elmélet egyszerűbb formájához és a változatos továbbfejlesztésekhez szükséges mennyiségek kiszámításához.

ELEMI REAKCIÓK – ÉRTELMEZÉS

Unimolekulás reakciók

Példa: ciklopropán izomerizációja propénné

- Elsőrendű kinetika:

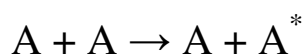
$$\frac{d[\text{propén}]}{dt} = k[\text{ciklopropán}]$$

- Általában: gázfázisú, elsőrendű kinetikát mutató reakciókat unimolekulás (monomolekulás) reakcióknak nevezzük.
- Ok: a mechanizmusban van egy lépés melyben a kiindulási anyag terméké bomlik.
- Vigyázat: a teljes mechanizmus összetett, bi- és monomolekulás lépéseket is tartalmaz!

Lindemann-Hinselwood mechanizmus (1920-as évek)

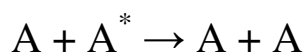
Ez egy háromlépéses mechanizmus.

1. lépés: gerjesztés (bimolekulás)



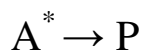
$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2$$

2. lépés: gerjesztés elvesztése (bimolekulás)



$$\frac{d[A^*]}{dt} = -k_2[A^*][A]$$

3. lépés: gerjesztett molekula bomlása (unimolekulás)



$$\frac{d[A^*]}{dt} = -k_3[A^*]$$

Ha a bomlási reakció lassú, vagyis a bomlás a legátoltabb részreakció, akkor a kinetika elsőrendű lesz. Láttunk már ilyen modellt?

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][A] - k_2[A^*][A] - k_3[A^*]$$

Használva a steady-state közelítést:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[A^*][A] - k_3[A^*] \approx 0$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3},$$

majd beírjuk P képződésének sebességi egyenletébe:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3}.$$

Ha a gerjesztett A^* molekula gerjesztésének elvesztése további ütközések során (nagy nyomáson) sokkal gyorsabb mint a terméké történő bomlása, vagyis ha

$$k_2[A] \gg k_3,$$

akkor a reakció elsőrendűvé válik!

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \approx \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A]} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A]$$

(Konszekutív reakció gyors előegyensúlyi lépéssel!)

Ha csökkentjük a nyomást, és a fenti reláció megfordul, azaz

$$k_2[A] \ll k_3$$

akkor a kinetika másodrendűvé változik!

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \approx \frac{k_1 k_3}{k_3} [A]^2 = k_1 [A]^2$$

A Lindemann-elmélet korlátai:

- Alakítsuk át az unimolekulás reakció sebességi egyenletét:

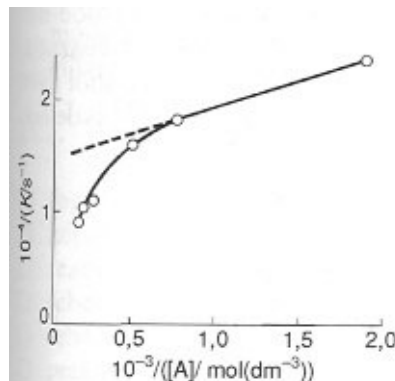
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} = \frac{k_1 k_3 [A]}{k_2 [A] + k_3} [A] = k' [A]$$

- Ábrázoljuk $1/k'$ -t $1/[A]$ függvényében:

$$\frac{1}{k'} = \frac{k_2}{k_1 k_3} + \frac{1}{k_1 [A]}$$

- Lineáris viselkedéstől való eltérés (nagy nyomáson) a modell korlátaira utal.

ÁBRA: Atkins 25.18.



25.18. ábra A *transz*-CHD=CHD-molekula unimolekulás izomerizációjának nyomásfüggése jól szemlélteti az eltérést attól az egyenestől, amelyet a (65) egyenlet ír le a Lindemann-Hinshelwood-mechanizmus alapján.

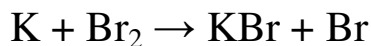
A modell fejlesztése: figyelembe kell venni, hogy a gerjesztett molekula esetén bizonyos mennyiségű energiának a szétszakadó kötésben kell összpontosulnia.

- Rice-Rampersperger-Kassel (RRK) elmélet: az energia áramlása a kötések között folytonos
- Rice-Rampersperger-Kassel-Marcus (RRKM) elmélet: az energia áramlása a kötések között diszkrét

Bimolekulás reakciók

Már tanulmányoztuk, ütközési elmélettel, átmeneti állapot elmélettel!

Egyetlen érdekes aspektust említsünk meg, a



reakció váratlanul nagy sztérikus faktorát, vagy másképp fogalmazva, váratlanul nagy reaktív ütközési hatáskeresztmetszetét. Tulajdonképpen a reaktív hatáskeresztmetszet jóval nagyobb, mint a molekulák mérete alapján várható egyszerű, reakcióhoz nem feltétlenül vezető, ütközési hatáskeresztmetszet.

Magyarázat:

Az úgynevezett szigony-mechanizmus.

- Megfelelő közelségben a molekulák elektronfelhői közötti elektrosztatikus kölcsönhatás felelős a reakcióért.
- A K atomról egy elektron átlép a brómmolekulára (a kálium átdob egy szigonyt ...), s a képződött ionok vonzása hatására az ionok egymás felé mozdulása során létrejön a reakció.
- A lépést a bróm molekula elektronaffinitása, a kálium ionizációs potenciálja és a létrejövő ionok elektrosztatikus vonzása határozza meg.

Trimolekulás reakciók

- Három molekula egy idejű ütközésének rendkívül kicsi a valószínűsége.
- Nagy nyomás növeli a trimolekulás reakciók valószínűségét.
- Példa lesz: gyökreakciók